

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy MAYER

PREMIÈRE THÈSE :

Recherches expérimentales sur une transformation du quartz

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 16 Décembre 1959 devant la Commission d'examen

MM. PERRIN

Président

E. BAUER

H. CURIEN

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy MAYER

PREMIÈRE THÈSE :

Recherches expérimentales sur une transformation du quartz

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 16 Décembre 1959 devant la Commission d'examen

MM. PERRIN

Président

E. BAUER

H. CURIEN

Examineurs



PROFESSEURS

DOYEN J. PERES

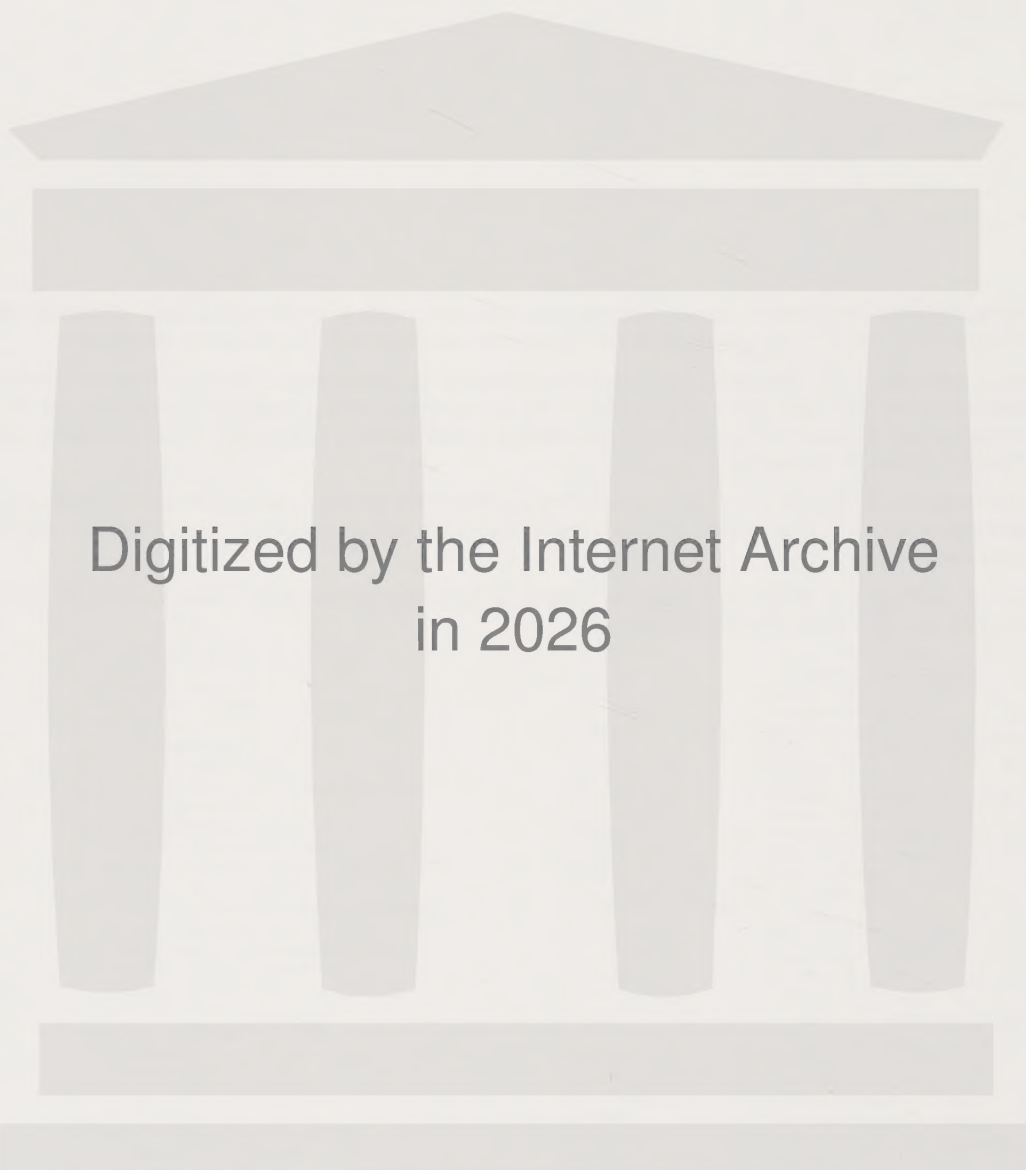
G. JULIA	T Analyse sup. & Algèbre sup.	CHADEFAUD	T Botanique
DE BROGLIE	T Théories physique	DESTRIAU	T Physique (M. P. C.)
PRENANT	T Anatomie et Histol. comparées	Mlle LE BRETON	T Physiol. générale
PERES	T Mécan. des Fluides et applications	SALEM	T Mathématiques Générales
BARRABE	T Géol. struct. et Géol. appliquée	LELONG	T Mathématiques Générales
J. BOURCART	T Géogr. physique et Géol. dynamique	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées
PLANTEFOL	T Botanique	EHRESMANN	T Topologie algébrique
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	FRANCON	T Physique (S. P. C. N.)
PREVOST	T Chimie organique	GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géol. dynamique
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	GODEMENT	T Mathématiques (M. P. C.)
CHAUDRON	T Chimie appliquée	PISOT	T Calcul des Probabilités
WYART	T Minéralogie	ROCH E.	T Géologie
TEISSIER	T Zoologie	SCHATZMANN	T Astrophysique
MANGENOT	T Biol. Végétale	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	ZAMANSKY	T Mathématiques Générales
MONNIER	T Physiol. générale	LENNUIER	T Physique (M. G. P.)
PIVETEAU	T Paléontologie	RIZET	T Génétique
ROCARD	T Physique (E. N. S.)	ROUTHIER	T Géologie Appliquée
H. CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.)	Mme TONNELAT	T Phys. théor.
LAFFITTE	T Chimie générale	DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	SOUCHAY	T Chimie générale
COULOMB	T Physique du Globe	AIGRAIN	T Electrotechnique
Mlle COUSIN	T Biol. animale (S. P. C. N.)	BRUSSET	T Chimie minérale
CHRETIEN	T Chimie minérale	M. LEVY	T Physique théorique
P. DRACH	T Zoologie	Mme CHAIX	T Chimie biologique
KASTLER	T Physique (E. N. S.)	Mme HUREL-PY	T Biol. Végétale (P. C. B.)
EPHRUSSI	T Génétique	PIAUX	T Chimie (P. C. B.)
WURMSER	T Biologie physico-chimique	BRUN	T Mécanique expérimentale des fluides
RIVIERE	T Géologie (S. P. C. N.)	LEDERER	T Chimie des substances organiques naturelles
GAUTHERET	T Biol. végétale (P. C. B.)	Mme DUBREIL	T Mathématiques
LUCAS	T Recherches physiques	Mme LELONG	T Mathématiques (E. N. S.)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	BELLAIR	T Géologie (S. P. C. N.)
ARNULF	T Optique appliquée	COTTE	T Physique (M. P. C.)
M. MORAND	T Enseignement de Physique	DUBOIS J. E.	T Chimie (S. P. C. N.)
SOLEILLET	T Physique	LAMOTTE	T Zoologie (E. N. S.)
FORTIER	T Mécanique exper. des fluides	MICHEL André	T Chimie (S. P. C. N.)
DANJON	T Astronomie	OLMER	T Energétique Générale
PETIT	T Biologie maritime	ROUAULT	T Physique Générale
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	GAUTHIER	T Méc. appliquée
GALLIEN	T Embryologie	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
EICHHORN	T Biologie Végétale (S. P. C. N.)	BROSSEL	T Physique atomique
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (S. P. C. N.)	BUSER	T Biologie animale (P. C. B.)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	CAMUS	T Biol. Vég. (P. C. B.)
THELLIER	T Physique du Globe	CASTAING	T Physique Générale
L'HERITIER	T Génétique	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie
GRIVET	T Radioélectricité	MOYSE	T Physiologie Végétale
PONCIN	T Mécanique Générale	PANNETIER	T Chimie (S. P. C. N.)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	POSSOMPES	T Biologie Animale (P. C. B.)
QUELET	T Chimie organique	PULLMANN	T Chimie Théorique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	TEILLAC	T Physique Nucléaire et Radioactivité
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	TONNELAT	T Biol. physico-chimique
CUVILLIER	T Géol. structurale et Géol. appliquée	VILLE	T Econométrie
JUNG	T Pétrographie	WILLEMART	T Chimie (P. C. B.)
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	DODE	T Chimie
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	FREYMANN	T Physique (S. P. C. N.)
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste	GUINOCHE	T Biol. Vég. (ORSAY)
VASSY	T Physique de l'Atmosphère	ROLLET	T Chimie (P. C. B.)
DESTOUCHES	T Théories physiques	Mlle JOSIEN	T Chimie (P. C. B.)
M. PRUVOST	T Géologie	CHEVALLEY	T Géométrie Algébrique et théorie des groupes
AMIEL	T Chimie générale (P. C. B.)	ARNOULT	T Physique (Orsay)
HOCART	T Minéralogie	CHAPELLE	T Physique (P. C. B.)
J. P. MATHIEU	T Physique (P. C. B.)	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
COUTEAUX	T Biol. Animale (P. C. B.)	DENY	T Mathématiques (Orsay)
MAY	T Biol. Animale (P. C. B.)	GERMAIN P.	T Mécan. théor. des fluides.
CHOQUET	T Calcul différentiel et Intégral	LUCAS G.	T Géologie
FELDMANN	T Biologie (P. C. B.)	ALLARD	T Chimie Physique
GUINIER	T Physique des solides	BERTHELOT	T Phys. Nucl. et Radioactivité
JOST	T Physiol. comparée	BRICARD	T Météorologie et Phys. de l'atmosphère
FORTET	T Calcul des probabilités	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-Physiol.
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et Intégral	FRIEDEL	T Physique des Solides
CHOUARD	T Physiologie Végétale	M. JULIA	T Etude des Molécules organiques complexes
MALAVARD	T Aviation	LENDER	T Biol. Animale (S. P. C. N.) Orsay
BRELOT	T Calcul différentiel	MAGAT	T Physico-chimie des Rayonn.
NORMANT	T Chimie organique	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
BENARD	T Chimie minérale	MONOT	T Chimie du métabolisme
BUVAT	T Botanique (E. N. S.)	BENOIT	T Physiologie animale
DUGUE	T Statistiques mathém.	DE POSSEL	T Analyse numérique
GELOSO	T Chimie (S. P. C. N.)	CHARLOT	T Chimie analytique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	HAÏSSINSKY	T Radiochimie
ULRICH	T Physiologie Végétale		
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée		
KIRRMANN	T Théories chimiques		

Au professeur Edmond Bauer qui m'a constamment encouragé et guidé dans mes études et mes travaux scientifiques, ce travail est dédié pour lui exprimer la profonde gratitude de son élève.

Je tiens à exprimer ma respectueuse reconnaissance au professeur Francis Perrin sous la haute direction duquel ces recherches ont été effectuées au Commissariat à l'Energie Atomique, et à M. Jules Guéron qui m'aida constamment de toute son expérience à poursuivre ces études dans le cadre du département de Physico-Chimie de Saclay.

M. le professeur H. Curien, lecteur attentif et impitoyable de mes premières tentatives de rédaction, m'a apporté une aide précieuse par ses critiques toujours constructives et sa profonde connaissance des milieux cristallins.

Je tiens à remercier tous mes collaborateurs de Saclay pour m'avoir aidé à créer le laboratoire où furent réalisés ces travaux expérimentaux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547115_0066

"En 1889, Henri Le Chatelier s'intéressait à la dilatation thermique des minéraux. Il observa, à l'aide d'un dilatomètre photographique de son invention, que beaucoup de pâtes céramiques contenant de l'argile et du quartz, et certains grès comme le grès quartzite de Bagnoles avaient une dilatation thermique exceptionnellement grande au voisinage de 600°C. Il soupçonna les cristaux de quartz contenus dans ces substances d'en être responsables. Des mesures faites sur des monocristaux montrèrent une anomalie de dilatation très importante au voisinage de 570°C. Des études du pouvoir rotatoire et de la double réfraction lui montrèrent de semblables anomalies dans le même domaine de température.

Le Chatelier conclut que tous ces phénomènes étaient des conséquences d'une transformation de la structure du quartz et émit l'hypothèse que toutes ses propriétés physiques en subissaient les effets".

(Extrait d'une biographie de H. Le Chatelier)

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

A toute température, sous une pression nulle, l'état stable d'un système est celui qui correspond à un minimum de la fonction énergie utilisable F , considérée par Helmholtz :

$$F = U - TS \quad (I-1)$$

U désigne l'énergie interne, S l'entropie, T la température absolue. Dans un fluide, T et le volume v suffisent à déterminer les fonctions U et S . La quantité $\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T$ nulle sous une pression nulle prend la valeur $-p$ sous une pression p et on a par ailleurs :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \quad (I-2)$$

Les trois dérivées secondes de la fonction F ont aussi chacune une signification physique :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} = \frac{1}{v k_T} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial T} = -\frac{\alpha}{k_T} = -\frac{\partial S}{\partial v} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{C_v}{T} \quad (I-3)$$

k_T est la compressibilité isotherme, α est le coefficient de dilatation, C_v est la chaleur spécifique à volume constant.

Dans un solide, les déformations ne sont pas obligatoirement isotropes. Les tensions T_i sont liées aux déformations S_j par des équations du type suivant :

$$S_i = \sum_j s_{ij} T_j \quad T_i = \sum_j c_{ij} S_j \quad (I-4)$$

Le nombre des c_{ij} indépendants est déterminé par la symétrie du milieu cristallin. La seule variable volume n'est plus suffisante pour définir F . Il faut considérer plusieurs dérivées du type $\frac{\partial^2 F}{\partial S_i \partial S_j}$. Par exemple :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial S_1^2} = v c_{11} \quad (I-5)$$

Dans un corps cubique, une pression hydrostatique produit une déformation isotrope. Nous raisonnerons dans ce qui suit avec les seules variables v et T ou p et T , étant entendu qu'il s'agit de déformations isotropes et de pressions hydrostatiques. Les résultats relatifs aux compressibilités pourront être étendus facilement aux constantes c_{ij} ou s_{ij} quelle que soit la symétrie du milieu cristallin.

Il est difficile de faire des expériences à volume constant ; aussi est-il souvent plus commode d'utiliser la fonction de Gibbs :

$$G = U - TS + pv \quad (I-6)$$

L'état d'équilibre thermodynamique est alors défini par l'équation :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v \quad (I-7)$$

Les trois dérivées secondes en p et T sont alors :

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} &= \kappa_T v \\ \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} &= -\frac{\partial S}{\partial p} = v \alpha \\ \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} &= -\frac{C_p}{T}\end{aligned}\tag{I-8}$$

A l'aide des deux principes, on établit les deux relations bien connues :

$$C_p = C_v = \frac{T \alpha^2}{\kappa_T}\tag{I-9}$$

$$\kappa_T - \kappa_s = \frac{T \alpha^2}{C_p}\tag{I-10}$$

κ_s est la compressibilité adiabatique. Dans ces deux relations, C_p et C_v sont relatives à 1 cm³. La formule (I-9) a été établie par S. Carnot (0).

A - PHENOMENES NORMAUX -

Lorsqu'une modification de la température a seulement pour effet de modifier les distances moyennes des atomes du réseau d'un solide sans amener dans la configuration géométrique de leurs positions moyennes d'autres changements qu'une affinité, l'évolution des quantités C_p , α et κ peut être décrite assez simplement. Nous donnerons à ces phénomènes l'épithète de "normaux".

1) Chaleurs spécifiques et dilatations thermiques d'après Planck, Grüneisen (1) et Brillouin (2).

Dans toutes les théories des chaleurs spécifiques on commence par considérer le solide comme une assemblée d'oscillateurs. C'est Brillouin (2) qui a montré l'utilité d'un théorème dû à Boltzmann (3) pour l'exposé de ces questions. Voici ce théorème :

La chaleur à fournir lorsqu'on modifie réversiblement un système périodique de période τ régi par des lois satisfaisant au principe de moindre action, a pour expression :

$$dQ = 2 \frac{d(\tau \bar{E}_c)}{\tau}\tag{I-11}$$

où $\bar{E}_c$ désigne l'énergie cinétique moyenne. Pour un oscillateur harmonique, l'énergie u_v vaut $2 \bar{E}_c$; ainsi,

$$dQ = v d\left(\frac{u_v}{v}\right)\tag{I-12}$$

D'après le 2^{ème} principe $\frac{dQ}{T}$ doit être différentielle totale exacte. Ce n'est possible, d'après (I-12), que si u_v est de la forme :

$$u(v, T) = v f\left(\frac{v}{T}\right)\tag{I-13}$$

La formule de Planck, issue d'une statistique quantique est bien de cette forme,

$$H(v, T) = \frac{h v}{e^{\frac{h v}{k T}} - 1}\tag{I-14}$$

Mais elle n'est pas satisfaisante. En effet, pour $T \rightarrow \infty$, donc $\frac{h v}{k T} \rightarrow 0$, on a :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} H(v, T) = k T - \frac{h v}{2}\tag{I-14'}$$

et

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\partial H}{\partial \nu} (\nu, T) = -\frac{h}{2}$$

Or, H devrait tendre vers la limite classique kT et $\frac{\partial H}{\partial \nu}$ vers zéro. La formule :

$$u(\nu, T) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (I-15)$$

est plus satisfaisante et elle est toujours de la forme (I-13).

La chaleur spécifique d'un corps se compose de deux types de termes :

a) Les termes $C_\nu = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\nu$ obtenus par dérivation de l'équation (I-15) à fréquence constante. Ce sont les plus importants numériquement en général.

$$b) \text{ Les termes } \left(\frac{\partial u}{\partial \nu} - \frac{u}{\nu}\right) \frac{d\nu}{dT} \quad (I-16)$$

obtenus par la formule de Boltzmann qui proviennent de l'effet de la température sur les fréquences propres du solide. Physiquement il est intéressant d'écrire la quantité $\frac{d\nu}{dT}$ sous la forme

$$\frac{d\nu}{dT} = \left(\frac{\partial \nu}{\partial \log \nu}\right)_T \alpha + \left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_\nu \quad (I-17)$$

ν désigne le volume et α le coefficient de dilatation.

Ce sont les variations du spectre de vibration avec la température qui permettent aux chaleurs spécifiques C_p et C_v de s'élever, dans le domaine de température pour lequel $kT \gg h\nu$, au-dessus de la valeur classique $3 Nk$, où N désigne le nombre d'atomes considérés.

Les termes $\left(\frac{\partial \nu}{\partial \log \nu}\right)_T$ sont responsables de la différence $C_p - C_v$.

Les termes $\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_\nu$ rendent C_v différente de C_ν .

$C_p - C_v$ et $C_v - C_\nu$ sont généralement du même ordre de grandeur.

La règle expérimentale de Dulong et Petit dit que la chaleur spécifique des solides tend à haute température vers la valeur $C_p = 6,3$ calories. $\text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Or, si N_A est le nombre d'Avogadro, $3 N_A k = 6,0$ calories. $^\circ\text{C}^{-1}$. Les 0,3 calories. $^\circ\text{C}^{-1}$ supplémentaires donnent bien l'ordre de grandeur des termes du type (I-16), à haute température.

Le problème fondamental pour le calcul des chaleurs spécifiques est la détermination du spectre de vibration. Il se compose en général de modes acoustiques et de modes optiques (Brillouin-4). Plusieurs méthodes (Debye, Born, Blackman) permettent de calculer avec une bonne précision le spectre des vibrations acoustiques à partir des constantes élastiques c_{ij} . Les fréquences optiques, généralement situées dans l'infra-rouge s'obtiennent expérimentalement par des mesures d'absorption, de réflexion et d'effet Raman.

Ainsi, pour un corps cubique par exemple, c'est à partir de trois chiffres expérimentaux, les valeurs de c_{11} , c_{12} et c_{44} , souvent obtenus (voir la 2^{ème} partie) à partir de trois fréquences de résonance, qu'on essaye de déterminer tout le spectre des vibrations acoustiques. Du point de vue de la thermodynamique, on prétend obtenir $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\nu$ à partir de trois termes du type $\frac{\partial^2 F}{\partial \nu^2}$.

Application aux coefficients de dilatation.

Pour prévoir le coefficient de dilatation d'un solide, il faut de plus connaître l'influence du volume sur le spectre de vibration. Toutes les fréquences ne sont pas également affectées par une variation de ν . Il faut en général considérer plusieurs constantes de Grüneisen ainsi définies :

$$\gamma_i = -\left(\frac{\partial \log \nu_i}{\partial \log \nu}\right)_T \quad (I-18)$$

L'équation de Boltzmann permet d'écrire pour un solide considéré comme une assemblée d'oscillateurs :

$$\Delta Q = \sum_i \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial v} \right)_T - \frac{u_i}{v_i} \right] \cdot \frac{\partial v_i}{\partial v} \Delta v \quad (\text{I-19})$$

où ΔQ représente la quantité de chaleur à fournir lors d'une vibration de volume Δv , isotherme et réversible.

Comme $u(v, T)$ est de la forme (I-13), on a, pour chaque oscillateur :

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial v_i} \right)_T - \frac{u_i}{v_i} = - \frac{T}{v_i} \left(\frac{\partial u_i}{\partial T} \right)_v \quad (\text{I-20})$$

En rapportant les quantités ΔQ et Δv à un volume de 1 cm^3 on a, d'une part :

$$\Delta Q = T \Delta v \sum_i \left(\frac{\partial u_i}{\partial T} \right)_v \gamma_i \quad (\text{I-21})$$

et d'autre part, par application directe du deuxième principe :

$$\Delta Q = T \frac{\alpha}{\kappa_T} \Delta v \quad (\text{I-22})$$

En comparant ces deux expressions, on obtient :

$$\alpha = \kappa_T \sum_i \gamma_i \left(\frac{\partial u_i}{\partial T} \right)_v \quad (\text{I-23})$$

Grüneisen proposait une équation plus simple :

$$\alpha = \kappa_T \gamma C_v \quad (\text{I-24})$$

ce qui revient à négliger la quantité $C_v - C_v$ et à supposer que toutes les fréquences propres sont également influencées par les variations de volume.

La quantité γ définie expérimentalement à l'aide des valeurs mesurées α , κ_T , C_v et de l'équation (I-24) a été comparée par Grüneisen aux quantités $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log \kappa}{\partial \log v} \right)$ mesurées par Bridgman ; l'accord est assez bon. Mais c'est une méthode un peu brutale de supposer que l'influence du volume sur la seule compressibilité permet de connaître son effet sur tout le spectre de vibration.

En général, le volume n'influe pas de la même façon sur la vitesse des ondes longitudinales et transversales. On obtient une meilleure approximation en considérant γ_{tr} et γ_l relatifs chacun à un type d'onde :

$$\alpha = \kappa_T (\gamma_{tr} C_{tr} + \gamma_l C_l) \quad (\text{I-25})$$

où C_{tr} et C_l désignent les contributions respectives des deux types d'ondes à C_v . Si $\gamma_{tr} \neq \gamma_l$, le coefficient expérimental défini par (I-24) varie avec la température. En effet, aux basses températures par exemple, les ondes longitudinales qui sont, en moyenne, de fréquence plus élevée, contribuent relativement moins que les autres à C_v et $\gamma \rightarrow \gamma_{tr}$.

Application aux chaleurs spécifiques.

Si on appelle C_{v_i} les contributions des fréquences v_i à la chaleur spécifique à fréquences constantes, l'équation I-20 permet de mettre les termes I-16 sous la forme $T C_{v_i} \frac{d \log v_i}{dT}$ et on aura :

$$C_p = \sum_i C_{v_i} \left(1 + T \frac{d \log v_i}{dT} \right) \quad (\text{I-25'})$$

Considérons à nouveau l'équation (I-19) et examinons deux cas extrêmes :

a) Si $kT \gg h\nu$, la quantité de chaleur ΔQ sert uniquement à modifier l'énergie potentielle du réseau.

b) Si $h\nu \gg kT$, le rapport $\frac{\Delta Q}{\Delta v}$ doit tendre vers zéro sinon il n'y aurait pas de zéro absolu de température. L'expérience montre que les quantités $\frac{\partial v_i}{\partial v}$ ne s'annulent pas ; il faut donc qu'on ait, pour $T = 0$:

$$\frac{\partial u_i}{\partial v_i} - \frac{u_i}{v_i} = 0 \quad (I-26)$$

On retrouve ainsi que l'énergie à 0°K doit être proportionnelle à la fréquence.

Montrons enfin la relation entre cette théorie de la dilatation et l'équation fondamentale de l'équilibre sous pression nulle :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = 0$$

L'énergie interne est la somme des énergies cinétiques u_i et de l'énergie potentielle V . D'après I-19 :

$$T \frac{\partial S}{\partial v} = \sum_i \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial v_i} \right) - \frac{u_i}{v_i} \right] \frac{\partial v_i}{\partial v}$$

Ainsi, à chaque température T , le solide se choisit le volume v tel que :

$$\frac{\partial V}{\partial \log v} + \sum_i u_i \frac{\partial \log v_i}{\partial \log v} = 0 \quad (I-26')$$

2) Energie et dilatation à 0°K

L'énergie de zéro, E_0 , définie ainsi :

$$E_0 = \frac{h}{2} \sum_i v_i \quad (I-27)$$

se calcule aisément si on connaît le spectre de vibration.

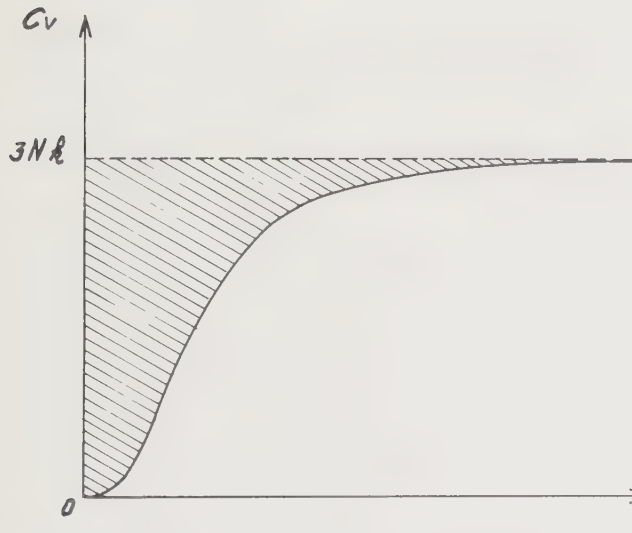


FIGURE 1 - Définition expérimentale de l'énergie de zéro E_0 .

Il est très important de rappeler qu'on peut l'atteindre expérimentalement par des mesures de chaleur spécifique, sans aucune hypothèse sur ce spectre. Elle est donnée par l'aire hachurée de la figure 1, située entre la droite d'ordonnée $3Nk$ et la courbe $C(T)$. Ceci résulte de l'équation (I-14'). On commet une erreur assez faible en se servant de C_v au lieu de C_p .

L'existence de cette énergie E_0 a une conséquence importante : à 0°K, les atomes d'un solide n'occupent en général pas le volume v_m correspondant à un minimum de l'énergie potentielle $V(v)$, mais un volume de v_0 tel que :

$$\frac{\partial V}{\partial v}(v_0) + \frac{\partial E_0}{\partial v}(v_0) = 0 \quad (I-28)$$

Nous avons déjà indiqué que vers les hautes températures la quantité $C_p - C_v$, donnée par (I-9) correspond uniquement à un accroissement de l'énergie potentielle. On a alors :

$$\frac{\partial V}{\partial v}(v) = \frac{\partial V}{\partial v}(v_0) + \frac{\partial^2 V}{\partial v^2}(v_0)(v - v_0) = \frac{T\alpha}{k} \quad (I-29)$$

En comparant (I-28) et (I-29), on obtient en assimilant $\frac{1}{k}$ à $\frac{\partial^2 V}{\partial v^2}(v_0)$:

$$\frac{1}{k} [T\alpha - (v - v_0)] = \frac{\partial V}{\partial v}(v_0) = \frac{\partial^2 V}{\partial v^2}(v_m)(v_m - v_0) = -\frac{\partial E_0}{\partial v} \quad (I-30)$$

Dans ces équations, les quantités $(v - v_0)$, $(v_m - v_0)$ et E_0 sont relatives à 1 cm^3 . Dans ces calculs, nous avons négligé les termes d'ordre 3 dans les développements de $V(v)$, c'est-à-dire la variation de la compressibilité avec le volume. On obtient un résultat un peu plus exact en tenant compte.

Ainsi, la "dilatation à 0°K", $\Delta v_0 = v_0 - v_m$ s'obtient expérimentalement :

$$T \alpha(T) - \int_0^T \alpha(T) dT = \Delta v_0 = \kappa \frac{h}{2} \sum_i \gamma_i \nu_i \quad (I-31)$$

de même que l'énergie de 0°K s'obtenait (figure 1) par :

$$T C_v(T) - \int_0^T C_v(T) dT = E_0 = \frac{h}{2} \sum_i \nu_i. \quad (I-32)$$

T étant dans les deux cas une température assez élevée pour assurer l'équipartition.

Si les constantes élastiques c_{ij} ont été mesurées, (I-32) permet de vérifier l'exactitude des méthodes permettant d'en tirer le spectre de vibration.

Si l'effet du volume sur les c_{ij} a de plus été mesuré, (I-31) permet une vérification supplémentaire.

Remarquons que ce sont les ondes de haute fréquence qui contribuent le plus à Δv_0 ; ce sont les ondes de basse fréquence qui contribuent le plus au coefficient de dilatation à basse température. Enfin, en régime d'équipartition, tous les modes contribuent également.

3) Variations des constantes élastiques avec la température.

Nous avons déjà indiqué (équation I-17) que les fréquences propres ne sont pas fonction du seul volume. On a de même :

$$\frac{d c_{ij}}{dT} = \left(\frac{\partial c_{ij}}{\partial \log v} \right)_T \alpha + \left(\frac{\partial c_{ij}}{\partial T} \right)_v \quad (I-33)$$

Nous allons raisonner sur $\lambda = \frac{1}{\kappa_T}$, inverse de la compressibilité, mais des équations analogues pourront être écrites au sujet de n'importe quel c_{ij} . Le traitement par la mécanique classique du cas de l'oscillateur anharmonique permet de montrer que la dilatation est due à l'existence de termes du type $\frac{\partial^3 V}{\partial r^3}$.

On peut montrer de la même façon que l'existence du terme $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_v$ est liée à l'existence d'un terme $\frac{\partial^4 V}{\partial r^4}$ dans le développement du potentiel en fonction des distances interatomiques. En effet, d'après une règle de statistique :

$$\overline{\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}}(r) = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2}(\bar{r}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^4 V}{\partial r^4}(\bar{r}) \cdot \overline{(r - \bar{r})^2} \quad (I-34)$$

et $\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}$ constitue le terme principal de λ .

Dans le domaine de la mécanique classique $(\bar{r} - \bar{\bar{r}})^2$ est proportionnel à la température.

Appelons r_0 la distance entre proches voisins.

$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}$ et $r_0 \frac{\partial^3 V}{\partial r^3}$ sont du même ordre de grandeur puisque le coefficient γ de Grüneisen est de l'ordre de l'unité.

Il en est de même pour $\frac{\partial^3 V}{\partial r^3}$ et $r_0 \frac{\partial^4 V}{\partial r^4}$ puisque l'expérience indique que les deux termes du second nombre de I-33 sont du même ordre.

Peierls (4) arrive à la même conclusion par un calcul d'énergie interne ; il trouve donc dans la chaleur spécifique des oscillateurs, deux termes supplémentaires, l'un dépendant de $\frac{\partial^3 V}{\partial r^3}$ et l'autre de $\frac{\partial^4 V}{\partial r^4}$ qui correspondent respectivement, dans notre description utilisant le théorème de Boltzman, à l'existence des dérivées $\left(\frac{\partial \log v}{\partial \log v} \right)_T$ et $\left(\frac{\partial \log v}{\partial T} \right)_v$ (équation I-16 et 17).

D'après I-3, avec les variables v et T , on a :

$$\lambda = \frac{1}{\kappa_T} = v \frac{\partial^2 F}{\partial v^2} = v \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} - T \frac{\partial^2 S}{\partial v^2} \right) \quad (I-3')$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial v} \right)_T v \alpha + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_v = v \alpha \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} + v \frac{\partial^3 F}{\partial v^3} \right) - v \frac{\partial^2 S}{\partial v^2} \quad (I-35)$$

Ainsi, des mesures de λ , α , $\frac{d\lambda}{dT}$ et $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial v}\right)_T$ nous permettront de déterminer les contributions respectives de $\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}$ et $T \frac{\partial^2 S}{\partial v^2}$ à λ .

Aux températures assez élevées pour assurer l'équipartition, la dérivée $\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}$ de l'énergie interne ne concerne que l'énergie potentielle V ; on a alors :

$$v \frac{\partial^2 V}{\partial v^2} - v T \frac{\partial^2 S}{\partial v^2} = \lambda(T) \quad (I-36)$$

On peut écrire avec une bonne précision :

$$v \frac{\partial^2 V}{\partial v^2}(v) = v \frac{\partial^2 V}{\partial v^2}(v_0) + v(v - v_0) \frac{\partial^3 V}{\partial v^3}(v_0) \quad (I-37)$$

Ainsi la mesure des quantités $\lambda(0) = v_0 \frac{\partial^2 V}{\partial v^2}(v_0)$ et $v - v_0$ (dilatation entre 0 et T), ajoutées aux mesures déjà énumérées, permettent de déterminer $\frac{\partial^3 V}{\partial v^3}$ et $\frac{\partial^3 S}{\partial v^3}$.

Toutes ces données expérimentales ne sont réunies que pour un très petit nombre de cristaux (Ag, Au, Ge par exemple). On constate dans ces cas que :

$$T \frac{\partial^3 S}{\partial v^3} \ll \frac{\partial^3 V}{\partial v^3} \quad (I-38)$$

On peut inversement avoir une estimation approchée des quantités $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial v}\right)_T$ assez difficiles à mesurer, en combinant les équations I-35, 36 et 37 et en supposant exacte l'inégalité I-38 ; en régime d'équipartition, on obtient alors :

$$T \frac{d\lambda}{dT} - [\lambda(T) - \lambda(0)] = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial v}\right)_T [Tv \alpha(T) - (v - v_0)] \quad (I-39)$$

En résumé, l'étude expérimentale des fonctions $\lambda(v, T)$ permet le calcul des dérivées en v d'ordre 2 et 3 des fonctions thermodynamiques, ce qui donne une idée plus précise de l'équation d'état.

4) Etat des données expérimentales ; exemple du Germanium

Pour vérifier ou critiquer les équations que nous avons citées ou établies, il nous faut connaître, depuis les très basses températures jusqu'aux températures d'équipartition, de nombreuses grandeurs physiques.

- la chaleur spécifique (les valeurs à haute température sont particulièrement rares)
- le ou les coefficients de dilatation
- les constantes élastiques c_{ij}
- les dérivées $\frac{\partial c_{ij}}{\partial v}$, au moins en un point (peu de ces mesures ont été faites)

Si le spectre de vibration comporte des modes optiques, leurs fréquences ν_i sont nécessaires ; les dérivées $\frac{d\nu_i}{dT}$ et $\frac{\partial \nu_i}{\partial v}$ sont presque introuvables dans la littérature.

Cas du Germanium

La plupart des constantes que nous avons énumérées ont été mesurées dans Ge. C'est un corps cubique de structure analogue à celle du diamant.

C'est H. Smith (5) qui, la première, calcula le spectre de vibration de ce type de structure. Ces calculs furent repris par Hsieh (5') qui utilise les mesures des c_{ij} , et par Cole (5'') à partir des mesures de diffraction de neutrons de Brockhouse.

Les trois constantes élastiques ont été mesurées dans le domaine (4°K - 400°K) par Fine (6) et Mc Skimin (7).

Nous avons mesuré une fréquence de résonance dépendant de la constante élastique s_{11} jusqu'à 922°C (figure 2). La température de fusion est 936°C. La dilatation thermique a été mesurée par divers auteurs entre -190°C et +150°C.

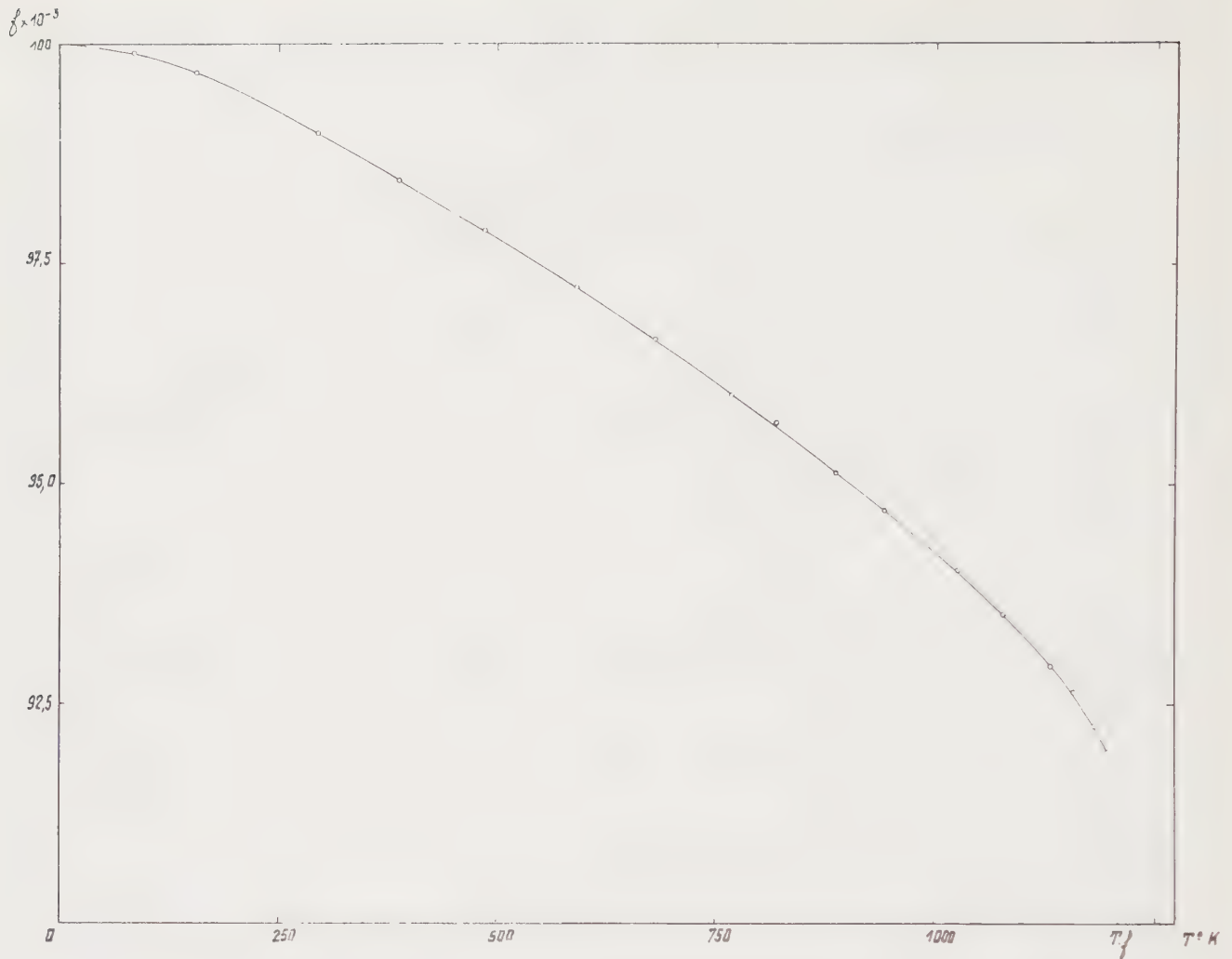


FIGURE 2 - Fréquence d'un mode longitudinal de vibration du germanium dans la direction (100) jusqu'à la température de fusion T_f .

Il en est de même pour la chaleur spécifique entre 20°K et 250°K mais les valeurs à plus haute température sont peu sûres.

L'influence de la pression sur les c_{ij} a été mesurée à 20°C par Mc Skimin (8).

Pour remonter des c_{ij} au spectre de vibration, nous le supposons du type Debye et nous calculerons la température caractéristique θ_0 en nous servant d'une vitesse moyenne $\bar{v}$ des ondes acoustiques obtenue comme moyenne géométrique pondérée des vitesses en modes longitudinaux et transversaux dans les directions 100 et 110, les modes transversaux étant affectés d'un poids double pour tenir compte des deux directions de polarisation possibles. La validité de cette procédure est discutée en détail par Blackman (9).

$$\bar{v} = c_{11}^{1/12} \left(\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2} \right)^{1/12} c_{44}^{1/6} \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{2} \right)^{1/6} \rho^{-1/2} \quad (\text{I-40})$$

ρ est la densité. Avec les valeurs numériques c. g. s. $c_{11} = 12,9 \cdot 10^{11}$ $c_{12} = 4,83 \cdot 10^{11}$ $c_{44} = 6,71 \cdot 10^{11}$ et $\rho = 5,32$, on trouve :

$$\bar{v} = 3,69 \cdot 10^5 \text{ cm. sec}^{-1}.$$

Cette valeur conduit à $\vartheta_0 = 388^\circ\text{K}$.

Les mesures de C_p donnent $\vartheta_0 \simeq 400^\circ\text{K}$ pour $T > 100^\circ\text{K}$.

Pour les quatre types d'onde envisagés dans (I-40), les mesures de Mc Skimin (8) permettent de calculer les coefficients

$$\gamma_i = - \frac{\partial \log v_i}{\partial \log v} \text{ et les dérivées } \frac{d \log v_i}{dT}$$

Le tableau 1 résume les résultats obtenus à 20°C .

Nous nous sommes servis pour le coefficient α de la valeur $1,7 \cdot 10^{-5} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Il est évident sur ce tableau que les c_{ij} ne sont pas fonction du seul volume. Les valeurs γ_i qui y figurent permettent, à l'aide des hypothèses déjà faites sur le spectre de vibration, de calculer un coefficient moyen $\bar{\gamma}$:

$$\bar{\gamma} = - \frac{\partial \log \vartheta_0}{\partial \log v} = 0,69 \quad (\text{I-41})$$

Ce γ devrait être égal au coefficient expérimental γ_e défini par (I-24), pour des températures de l'ordre de ϑ_0 ou supérieures.

En fait, γ_e vaut 0,65 à -173°C et 0,74 à -70°C .

La dilatation à très basse température n'a pas été mesurée exactement mais il est certain que γ_e décroît avec T.

L'allongement de zéro, Δv_0 défini par (I-31) vaut $3,04 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$ par molécule-gamma.

En voulant calculer l'énergie de zéro E_0 définie par (I-32), on constate que peu de mesures de C_p ont été faites pour $T > 250^\circ\text{K}$. Des mesures de Nilson (10) et Kelley (10) montrent néanmoins que C_p ne tend que lentement vers sa valeur d'équipartition. On peut estimer, dans l'attente de nouvelles mesures, que E_0 est voisine de 710 calories par mol. -gr., ce qui conduit à :

$$\gamma_0 = \frac{\Delta v_0}{\alpha E_0} = 0,78$$

Bien que la précision numérique laissée à désirer, certains traits de la dilatation thermique sont correctement expliqués : les γ_i relatifs aux ondes transversales de fréquence plus basse en moyenne sont plus petits que ceux des fréquences longitudinales. C'est pourquoi γ_e croît avec T, les ondes longitudinales contribuant de plus en plus au deuxième membre de (I-23). La valeur plus grande encore de γ_0 s'explique de la même façon.

Tableau 1

Variations des fréquences propres acoustiques de Ge
en fonction de v et T

	Ondes longitudinales		Ondes transversales	
Direction de propagation	100	110	110	110
Direction de déplacement			110	100
Vitesses de propagation	$\rho^{-1/2} c_{11}^{1/2}$	$\rho^{-1/2} \left(\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2} \right)^{1/2}$	$\rho^{-1/2} \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{2} \right)^{1/2}$	$\rho^{-1/2} c_{44}^{1/2}$
$\times 10^{-5} \text{ c. g. s.}$	4,922	5,413	2,753	3,554
$\gamma_i = - \left(\frac{\partial \log v_i}{\partial \log v} \right)$	1,26	1,28	0,20	0,59
$\frac{d \log v_i}{dT} \times 10^5 \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	4,70	4,25	4,10	3,80
$\gamma_i \frac{d \log v}{dT} \times 10^5 \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	2,14	2,18	0,34	1,00

L'application de l'équation I-40 au calcul des termes du type I-16 qui contribuent à la chaleur spécifique C_p , donne avec les valeurs $\frac{d \log v_i}{dT}$ du tableau 1 :

$$C_p = C_v(1 + 4,1 \cdot 10^{-5} T)$$

alors qu'entre C_p et C_v ou à la relation :

$$C_p = C_v(1 + 1,3 \cdot 10^{-5} T)$$

Les données nécessaires à la vérification de (I-39) existent aussi :

Pour $T = 300^\circ K$ on a $\frac{d \log \kappa}{dT} = 1,1 \cdot 10^{-4} ^\circ C^{-1}$; d'autre part :

$$\frac{\kappa(300) - \kappa(0)}{\kappa(0)} = 2,28 \cdot 10^{-2}$$

$$\left[T \alpha(T) - \int_0^T \alpha(T) dT \right]_{T=300^\circ K} = 2,19 \cdot 10^{-3}$$

ce qui donne $\frac{\partial \log \kappa}{\partial \log v} = 4,6$ d'après (I-39).

Les mesures de Mc Skimin donnent $\frac{\partial \log \kappa}{\partial \log v} = 4,5$.

Nous avons accordé beaucoup de place au germanium dans ce travail consacré à une transformation du quartz pour montrer combien de données expérimentales sont déjà nécessaires à l'analyse du comportement d'un corps cubique loin de toute transition.

5) Limitation fondamentale de la présente théorie.

Si on excepte quelques formules générales directement déduites des deux premiers principes, que nous avons citées dans le premier paragraphe, l'exactitude des équations que nous avons obtenues dépend du bien-fondé de l'hypothèse suivante :

L'entropie d'un solide est strictement égale à la somme des entropies des oscillateurs atomiques ; ou plus brièvement, l'entropie est purement vibrationnelle.

Par exemple, dans le cas des métaux, ce n'est pas absolument exact ; les électrons contribuent à la chaleur spécifique et à l'entropie ; l'équation absolument générale (I-22) montre qu'ils contribueront aussi à la dilatation si une variation de volume modifie leurs niveaux énergétiques.

Mais dans les cristaux isolants non susceptibles d'autres transformations que la fusion, les expériences vérifient toujours bien l'hypothèse vibrationnelle sauf au voisinage immédiat de la température de fusion ou de nouveaux phénomènes interviennent ; l'accroissement à haute température de la pente de la courbe de la figure 2 est un exemple de leurs effets.

B - PHENOMENES ASSOCIES AUX TRANSFORMATIONS -

1) Généralités

Les courbes décrivant l'évolution du volume v et de l'entropie S d'un solide, en fonction de la température, montrent toujours des anomalies quand les atomes de l'édifice cristallin changent de configuration.

Des expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons permettent souvent de préciser la géométrie des configurations atomiques de part et d'autre de la température de transition.

L'apparition ou la disparition de la superconductivité, de la ferroélectricité et du ferromagnétisme sont accompagnées aussi de telles anomalies.

A l'aide de dilatomètres ou de calorimètres, on observe des comportements du type I, II ou III (figure 3). Dans le cas I, la courbe présente une discontinuité à la température de transformation T_c , mais aucune anomalie ne se manifeste avant ou après T_c . Dans le cas II, les anomalies de C_p et α existent dans un certain domaine de température autour de T_c ; les discontinuités de S et v existent toujours mais sont alors plus difficiles à mesurer. Enfin, en III, il n'existe plus de discontinuités mais seulement des anomalies de C_p et α ; T_c est alors plus difficile à définir.

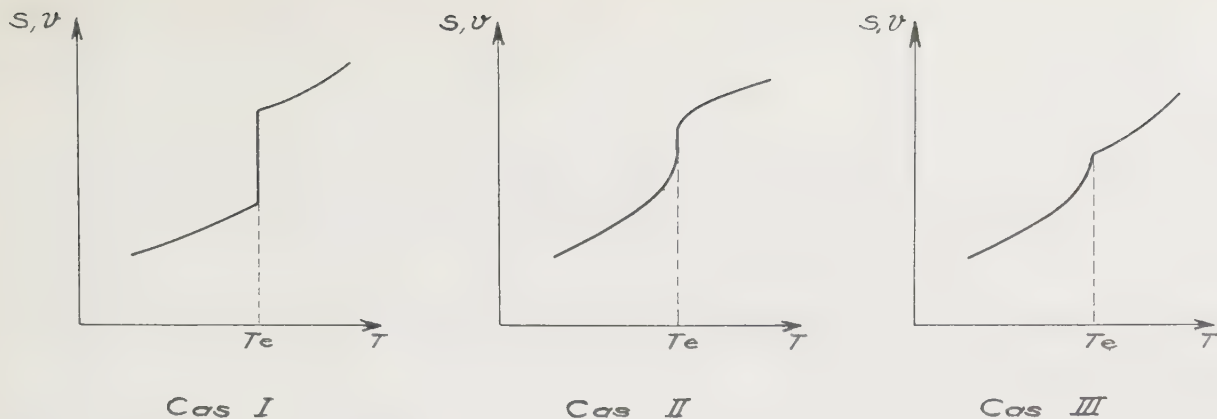


FIGURE 3 - Entropie et volume d'un solide au voisinage d'une température de transformation.

La précision expérimentale ne permet pas toujours de distinguer entre les cas II et III ; les solides n'atteignent parfois leur état d'équilibre thermodynamique qu'après des temps très longs (plusieurs jours dans le cas de certains alliages, plusieurs siècles dans le cas de l'étain), ce qui rend les mesures difficiles.

Pour une transformation donnée, S et v ont toujours même comportement : il y a continuité, discontinuité ou doute pour ces deux grandeurs aux mêmes températures.

Suivant une classification due à Ehrenfest (11), les transformations avec discontinuités en S et v sont dites du premier ordre ; dans les transitions du deuxième ordre, seules les trois dérivées en p et T de S et v montrent des discontinuités.

Si la plupart des transformations sont franchement du premier ordre (P. W. Bridgman (12) en a étudié une centaine) et d'autres franchement du deuxième ordre (points de Curie du nickel et du fer), celles du Cl NH_4 à -30°C , Br NH_4 à -35°C et du quartz à 574°C sont moins faciles à classer. D'une façon générale, les théoriciens ont tendance à traiter comme des transformations du deuxième ordre celles qui laissent les expérimentateurs dans le doute.

2) Résultats d'Ehrenfest

a) Cas du premier ordre :

À la température T_c , il y a des discontinuités Δv et ΔS ; T_c est fonction de p . En écrivant que l'énergie libre de Gibbs $G(p, T)$ ne subit pas de discontinuité lorsqu'on traverse la courbe :

$$T_c = f(p)$$

sur le diagramme en p et T , on retrouve la formule de Clapeyron :

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta S} \quad (\text{I-40'})$$

toujours parfaitement vérifiée par l'expérience.

b) Cas du deuxième ordre :

La température T_c qu'on considère est alors celle des discontinuités des dérivées, secondes de $G(p, T)$.

La continuité de $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ de part et d'autre de la courbe $T_c = f(p)$ donne :

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{\Delta \kappa}{\Delta \alpha} \quad (\text{I-41'})$$

La continuité de $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ donne, ΔC_p étant relative à un cm^3 :

$$\frac{dT_c}{dp} = T \frac{\Delta \alpha}{\Delta C_p} \quad (\text{I-42})$$

En combinant (I-41) et (I-42), on obtient :

$$\frac{\Delta C_p}{T} \cdot \Delta \kappa_T = \Delta \alpha^2 \quad (I-43)$$

La relation (I-43) avait été établie à propos des points de Curie ferromagnétiques par E. Bauer (13) avant qu'Ehrenfest en donnât cette démonstration plus générale. La relation (I-42) est correctement vérifiée au point de Curie du nickel, mais la discontinuité de compressibilité isotherme n'a jamais été observée.

3) Résultats exposés par Frenkel (14) et Prigogine (15).

La forme des courbes relatives à α , C et κ au voisinage des transitions de type II ou III (figure 3) suggère que la transformation commence bien avant la température T_c considérée par Ehrenfest dans son raisonnement. On peut alors introduire un paramètre auxiliaire ξ dans la fonction utilisable, pour décrire "l'avancement de la transformation".

Lorsqu'on peut imaginer que celle-ci mène d'un état ordonné à un état désordonné, on emploie aussi pour ξ le terme "paramètre d'ordre".

Ecrivons l'énergie utilisable sous la forme $G(\xi, p, T)$. G ne dépend toujours que de p et T ; ξ n'est pas variable indépendante; à chaque température, si on lui en laisse le temps, elle prendra sa valeur d'équilibre $\bar{\xi}$ satisfaisant au principe de minimum de l'énergie utilisable :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} (\bar{\xi}, p, T) = 0 \quad (I-44)$$

Chacune des deux dérivées en T et p des fonctions S et v , peuvent être formellement coupées en deux termes. Par exemple :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\xi, p} + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right)_p \quad (I-45)$$

Or, en dérivant en T l'équation (I-44) on obtient :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi \partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (I-46)$$

Ainsi, en remplaçant dans (I-45), $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T}$ par la valeur donnée en (I-46) :

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\xi, p} + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right)_p^2 \quad (I-47)$$

on trouverait de même :

$$v \alpha = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\xi} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right)_p \quad (I-48)$$

$$v \kappa_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{\xi} + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p} \right)_T^2 \quad (I-49)$$

En posant :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, \xi} = \frac{C_p^\xi}{T}, \quad - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\xi, T} = \alpha^\xi, \quad - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{\xi, T} = \kappa_T^\xi$$

on peut écrire les trois dernières équations sous la forme suivante, en considérant l'unité de volume du solide :

$$\left. \begin{aligned} C_p &= C_p^\xi + T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right)_p^2 = C_p^\xi + \Delta C_p \\ \alpha &= \alpha^\xi - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right)_p = \alpha^\xi + \Delta \alpha \\ \kappa_T &= \kappa_T^\xi + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p} \right)_T^2 = \kappa_T^\xi + \Delta \kappa_T \end{aligned} \right\} \quad (I-50)$$

on a d'autre part :

$$\frac{\left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T}\right)_p} = - \frac{\Delta \kappa_T}{\Delta \alpha} = - \frac{T \Delta \alpha}{\Delta C_p} \quad (I-51)$$

L'analogie avec les équations (I-41) et (I-42) dues à Ehrenfest est évidente : si on applique une pression δp , on modifie $\bar{\xi}$; il faudra une variation δT de température pour revenir, sous cette pression δp , à la valeur originale de $\bar{\xi}$; le rapport du δT ainsi défini au δp vaut :

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_\xi = - \frac{\left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T}\right)_p} \quad (I-52)$$

Ainsi ces nouvelles formules se confondent avec celles d'Ehrenfest au point T_c où les dérivées secondes de $G(p, T)$ ont une discontinuité. Elles sont plus ambitieuses en prétendant donner des relations utiles dans tout un domaine de température au lieu d'un seul point ; mais elles sont plus délicates à employer : la connaissance de α , κ_T et C_p ne suffit pas ; il faut aussi mesurer ou calculer α^ξ , C_p^ξ et κ_T^ξ .

Remarquons que ΔC_p est toujours positif puisque d'après le principe de l'énergie libre minimum $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} > 0$; nous retrouverons en effet plus loin, à l'aide des diagrammes de Nernst qu'une transformation est toujours endothermique dans le sens des T croissantes. $\Delta \kappa_T$ est également toujours positive, mais $\Delta \alpha$ peut être positive ou négative suivant les signes respectifs de $\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_p$.

En résumé, alors que pour un solide "normal", nous n'avions qu'une équation d'état à établir, par exemple :

$$v = f(p, T)$$

nous en avons à présent une de plus :

$$\xi = g(p, T)$$

Sous pression nulle, à chaque température, ξ et v sont déterminées par les deux équations :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{v,T} (T, v, \xi) = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{\xi,T} (T, v, \xi) = 0$$

La seconde équation peut être explicitée sous la forme (I-26') :

$$\frac{\partial V}{\partial \log v} + \sum_i u_i \gamma_i(\xi) = 0$$

Cette dernière équation doit être vérifiée à toute température. Elle montre que les anomalies de dilatation liées à l'évolution de ξ proviennent d'une part de l'existence d'un terme $\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)$ exprimant l'influence du volume sur l'énergie de transformation et d'autre part de l'influence de la transformation sur les quantités $\frac{\partial \log v_i}{\partial \log v}$.

4) Cas du quartz

Dans un corps ayant la dissymétrie des quartz α ou β , les relations (I-50) sont insuffisantes. Une pression p_x suivant les axes Ox et une pression p_z suivant l'axe C_z influent différemment sur ξ

On doit écrire :

$$\begin{aligned} C_p &= C_p^\xi + T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T}\right)^2 = C_p^\xi + \Delta C_p & s_{11} &= s_{11}^\xi + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right) \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p_x}\right)_p^2 = s_{11}^\xi + \Delta s_{11} \\ \alpha_x &= \alpha_x^\xi - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p_x}\right)_T & s_{12} &= s_{12}^\xi + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p_x}\right)_T = s_{12}^\xi + \Delta s_{11} \end{aligned}$$

$$\alpha_z = \alpha_z^\xi - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p_z} \right)_T$$

$$\kappa_T = \kappa_T^\xi + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p,T} \left[2 \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p_x} \right)_T + \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p_z} \right)_T^2 \right]$$

$$s_{13} = s_{13}^\xi + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p_x} \right)_T \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p_z} \right)_T = s_{13}^\xi + \Delta s_{13}$$

$$s_{33} = s_{33}^\xi + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial p_z} \right)_T^2 = s_{33}^\xi + \Delta s_{33} \quad (I-53)$$

On a dans ce cas plusieurs relations du type (I-51). Dans ces équations, il s'agit des constantes élastiques s_{ij} isotherme.

5) Considérations cinétiques

Lorsqu'on fait subir une pression δp ou un échauffement δT à un solide placé dans une zone de transformation, le paramètre ξ va évoluer vers sa nouvelle valeur d'équilibre avec une certaine vitesse que la thermodynamique ne permet pas de calculer puisqu'elle ne traite que des états d'équilibre.

On peut parler, d'une façon que nous essaierons de préciser au paragraphe suivant, d'un "temps de relaxation du paramètre ξ ", τ_ξ . Les cinétiques de l'évolution de ξ vers sa nouvelle valeur d'équilibre après un échauffement δT du réseau, ou après l'application d'une pression δp n'ont pas de raison d'être identiques; des expériences relatives aux alliages indiquent qu'elles ne sont pas très différentes.

Appelons τ_e la durée d'une expérience destinée à mesurer C_p , α ou κ_T .

Si $\tau_e \ll \tau_\xi$ on mesure C_p^ξ , α^ξ ou κ^ξ .

Si $\tau_\xi \ll \tau_e$ on mesure C_p , α ou κ .

Si $\tau_\xi \simeq \tau_e$ on observe des valeurs intermédiaires.

Exemples :

Dans les transitions ordre-désordre des alliages d'or et de cuivre, τ_ξ est de l'ordre de l'heure. Si on mesure une constante élastique telle que s_{11} par l'intermédiaire d'une mesure de vitesse du son, on a $\tau_e \simeq 10^{-4}$ sec et on obtient s_{11}^ξ (figure 4).

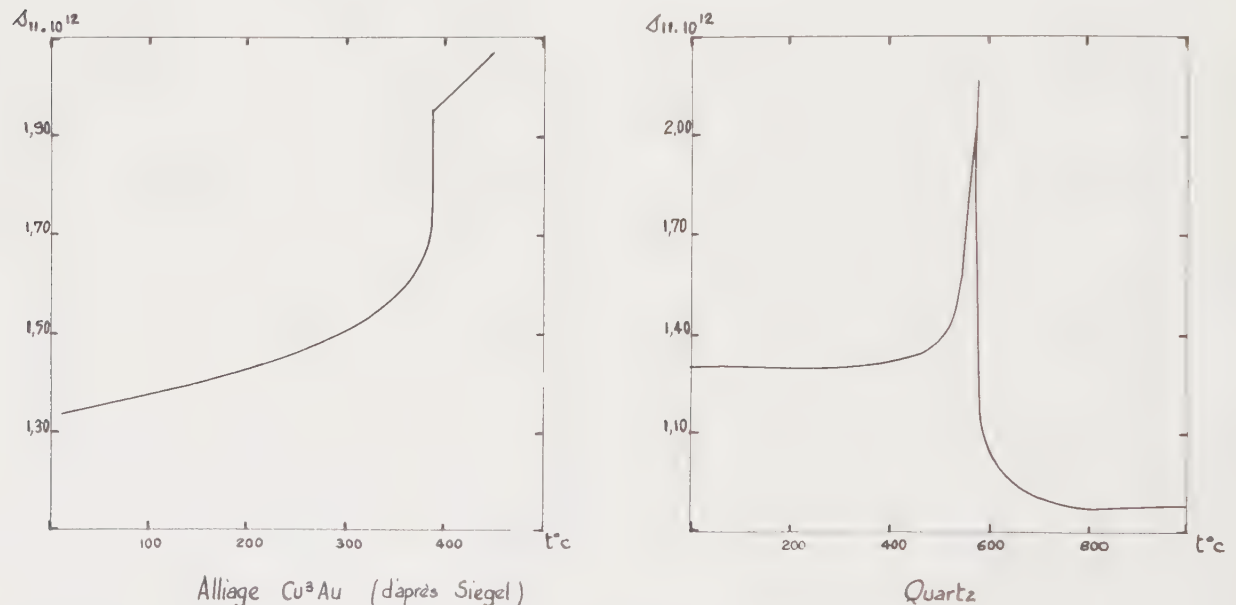
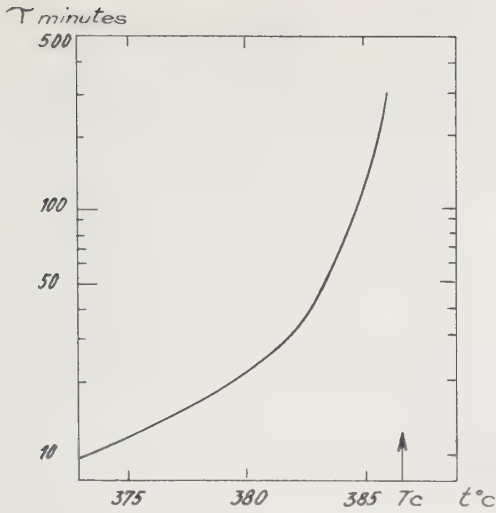


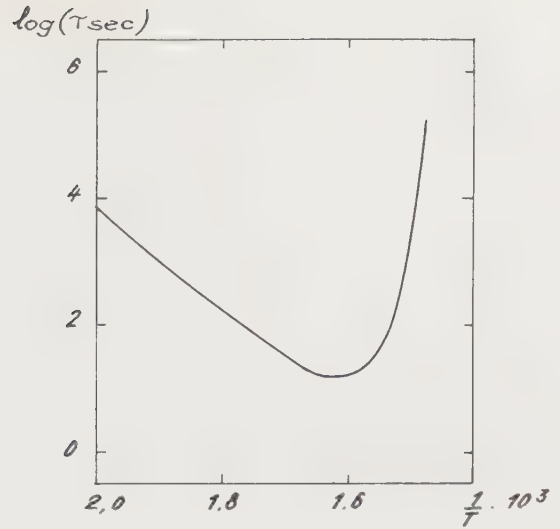
FIGURE 4 - Effet d'une transformation sur la constante élastique s_{11} mesurée par une méthode de résonance ($f \simeq 10^4$ sec $^{-1}$)

Dans les transitions de Cl NH_4 (-30°C) et du quartz (574°C) $\tau_\xi \ll 10^{-5}$ sec et les mêmes expériences donneront s_{11} (figure 4) sauf peut-être au voisinage immédiat de T_c . Il en est de même pour la constante s_{33} de NO_3Na ($T_c = 275, 5^\circ\text{C}$) d'après Kornfeld (59).

Pour toutes les transitions, τ_ξ varie très vite avec T (figure 5). Ce n'est que lorsque τ_ξ est suffisamment grand dans tout le domaine de transformation qu'on peut, par trempe, obtenir et garder des états thermodynamiquement instables.



Alliage Cu³Au (Siegel)



Alliage Cu Au (Nystrom)

FIGURE 5 - Evolution du temps de relaxation τ_c en fonction de la température.

6) Phénomènes de dispersion et d'amortissement liés aux transitions

Quand on étudie dans un milieu la propagation d'un son de fréquence f , on fait une expérience d'élasticité associée à une durée $\tau_e \simeq \frac{1}{2\pi f}$.

Einstein (16) est le premier à avoir prévu et calculé des anomalies de propagation dans un gaz susceptible de se dissocier dans le cas où le temps de relaxation de la dissociation était voisin de l'inverse de la fréquence du son employé.

Zener (17) a montré que des phénomènes d'amortissement des vibrations devaient accompagner les transitions ordre-désordre dans certains alliages.

Lawson (18) a mis en évidence un fort amortissement dans ClNH_4 au voisinage de $T_c = -30^\circ\text{C}$. Yakovlev (19) a fait la même expérience dans le sel de Seignette autour de $T_c = +24^\circ\text{C}$ et a suggéré, en remarquant que le même effet se produisait dans l'hélium au voisinage de $T_c = 2,19^\circ\text{K}$ que ce phénomène accompagnait toutes les transformations du deuxième ordre.

Nous avons mis en évidence cet effet dans le quartz.

D'une façon absolument générale, à tout phénomène d'amortissement est liée une variation du module d'élasticité avec la fréquence, souvent appelée dispersion.

a) Cas exponentiel :

Si le paramètre ξ dont nous avons parlé dans les paragraphes précédents prend sa valeur d'équilibre suivant la loi particulièrement simple :

$$\frac{d\xi}{dt} = -k(\xi - \bar{\xi}) \quad (\text{I-54})$$

l'amortissement et la dispersion suivent des lois élémentaires (17).

$$\frac{1}{Q} = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \frac{s_{ij} - s_{ij}^\xi}{s_{ij}} \quad (\text{I-55})$$

$$s_{ij}(\omega) = s_{ij}^\xi + \frac{s_{ij} - s_{ij}^\xi}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{I-56})$$

Q désigne le coefficient de résonance dont nous donnerons l'exacte définition à propos des méthodes de sa mesure ; ω est la pulsation ; τ , le temps de relaxation, est l'inverse du k de (I-54).

Le minimum de Q a lieu pour $\omega\tau = 1$.

Le maximum de $\frac{\partial s_{ij}}{\partial \omega}$ a lieu pour $\omega\tau = \frac{\sqrt{3}}{3}$

Dans ce cas exponentiel, à une variation de pression Δp appliquée de façon infiniment rapide, le solide répond par une variation relative de longueur Δl :

$$\Delta l = s_{ij}^{\infty} \Delta p + (s_{ij} - s_{ij}^{\infty}) (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \Delta p \quad (I-57)$$

b) Cas général :

On a alors :

$$\Delta l = s_{ij} \Delta p + (s_{ij} - s_{ij}^{\infty}) \varphi(t). \Delta p \quad (I-58)$$

Dans le cas physique du quartz, il faut distinguer trois fonctions $\varphi(t, T)$ du temps et de la température : $\varphi_{xx}(t, T)$ relative à s_{11} et s_{12} , $\varphi_{xz}(t, T)$ relative à s_{13} et $\varphi_{zz}(t, T)$ pour s_{33} .

Quelle que soit $\varphi(t)$ exprimant la cinétique du retour à l'équilibre, les deux fonctions de la fréquence décrivant respectivement l'amortissement, et le module élastique définissant la vitesse du son, ne sont pas indépendantes.

Comme dans le cas de la constante diélectrique traité par Debye (20), il est commode de considérer en régime sinusoïdal stationnaire une constante élastique complexe :

$$s(\omega) = s_1(\omega) + j s_2(\omega)$$

quotient de la déformation par la pression appliquée.

On a $\frac{1}{Q} = \frac{s_2}{s_1}$ et la fréquence de résonance dépend de s_1 . La relation générale existant entre s_1 et s_2 s'obtient en écrivant que $s(\omega)$ n'a pas de pôles dans la partie supérieure du plan complexe.

Pour calculer $\varphi(t)$ qu'il est intéressant de connaître pour élucider le mécanisme d'une transformation, il faut avoir mesuré s_1 ou s_2 dans un grand domaine de fréquences. Quand les temps de relaxation sont de l'ordre de l'heure ou de la minute, on peut mesurer $\varphi(t)$ directement par des mesures statiques. Un comportement purement exponentiel n'a jamais été observé.

7) Utilité d'un paramètre auxiliaire

Il peut paraître arbitraire dans tous ces raisonnements d'introduire un paramètre auxiliaire ξ puisqu'il n'est pas une variable indépendante au sens de la thermodynamique. Mais lorsque τ_{ξ} est suffisamment grand, on peut, par des traitements thermiques ou des irradiations avec des particules nucléaires suffisamment énergétiques, donner à ξ des valeurs plus ou moins différentes de sa valeur d'équilibre $\bar{\xi}(T, p)$. ξ est alors variable indépendante au sens expérimental.

A chaque valeur de ξ correspond un solide avec des propriétés différentes, physiquement stable dans tout le domaine de T et de p où τ_{ξ} reste grand. Dans ce domaine, toutes les équations issues des deux principes leur sont applicables, notamment (I-8), (I-9), (I-10) et (I-22).

Lorsque Nernst, à propos des diagrammes dont nous allons reparler, attribue une fonction énergie utilisable distincte à chacune des phases d'un solide, il emploie un procédé de même nature, mais il ne considère que deux valeurs très particulières de ξ , zéro et l'unité, et la transition brusque de l'une à l'autre.

On ne peut trouver, du point de vue de la mécanique statistique, de justification rigoureuse à ce découpage en plusieurs morceaux de la fonction de partition.

Néanmoins, le procédé est utile. Les ennuis, croyons-nous, ne proviennent pas de ce qu'il est incorrect d'introduire un tel paramètre pour décrire une transformation, mais plutôt de ce qu'il n'y a pas de raison de n'en pas introduire plusieurs.

Avec deux paramètres, ξ et η , on aurait par exemple :

$$C_p = C_p^{\xi, \eta} + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T, p, \eta} \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right)_p^2 + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} \right)_{T, p, \xi} \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T} \right)_p^2 \quad (I-59)$$

et des quantités analogues pour α et κ . Il n'est alors plus possible en général d'écrire les équations du type (I-51).

C'est dans l'étude des transformations irréversibles que le ou les paramètres auxiliaires deviennent indispensables pour le calcul des vitesses d'accroissement de l'entropie.

8) Théorie de Nernst

Considérons d'abord des transitions brusques (cas I de la figure 3), sous une pression négligeable. L'état stable sera celui qui rendra minima la fonction $F = U - TS$. Les deux premiers exemples étudiés par Nernst (21) et Broensted (22) ont été les transformations étain gris - étain blanc (+19°C) et soufre monoclinique - soufre rhombique (+95°C). Soufre rhombique et étain blanc peuvent être conservés et observés quasi indéfiniment au-dessous de T_c , bien qu'ils ne soient plus alors thermodynamiquement stables.

On peut donc mesurer, dans tout l'intervalle (O- T_c) les chaleurs spécifiques $C_1(T)$ et $C_2(T)$ des deux variétés allotropiques (dans la suite, le suffixe 1 est relatif à la phase stable à basse température).

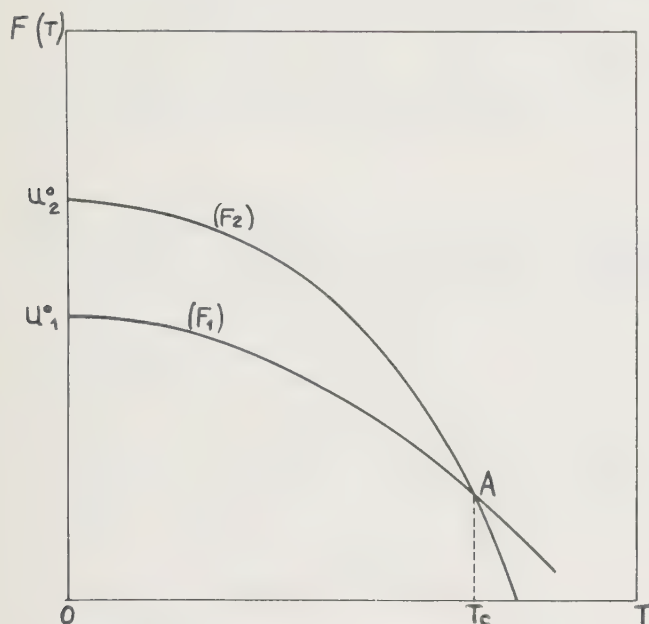


FIGURE 6 - Diagramme de Nernst.

Moyennant une hypothèse sur la pente à l'origine de la fonction $F_1(T)$, c'est-à-dire sur l'entropie à zéro degré, on peut à l'aide de $C_1(T)$ tracer la courbe représentant F_1 jusqu'au point A de la figure 6. Connaissant l'entropie de transformation et la fonction C_2 , on peut alors, à partir du point A tracer la courbe F_2 jusqu'aux basses températures. Pour le soufre et l'étain, on constate que la pente de F_2 est également nulle au zéro absolu. Généralisant ces résultats, Nernst a émis l'hypothèse suivante :

Au zéro absolu, les diverses formes solides d'une même substance, ont même entropie.

Appelons ΔU_0 la différence d'énergie à 0°K des deux phases, $\Delta U(T_c)$ la chaleur de transformation à la température T_c , ΔS_0 la différence d'entropie à 0°K, on peut écrire :

$$\text{1}^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U_0 = \int_0^{T_c} (C_1 - C_2) dT + \Delta U(T_c) \quad (\text{I-60})$$

$$\text{2}^{\text{ème}} \text{ principe : } \Delta S_0 = \int_0^{T_c} (C_1 - C_2) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta U(T_c)}{T_c} \quad (\text{I-61})$$

L'hypothèse de Nernst, souvent appelée 3ème principe s'exprime par l'équation :

$$\Delta S_0 = 0 \quad (\text{I-62})$$

Pendant une quinzaine d'années, on a cru que cette équation était vraie pour toutes les transformations. Puis, les progrès vers les basses températures de la calorimétrie prouvèrent que les verres et la glace faisaient exception.

Quand l'entropie associée à une transformation est purement vibrationnelle, c'est-à-dire calculable par la méthode de Boltzmann si on connaît les spectres de vibration des deux phases, le troisième principe sera vérifié puisque l'entropie d'oscillateurs dont l'énergie est donnée par des formules du type (I-15) est nulle au zéro absolu. Deux autres contributions à l'entropie d'un solide sont parfois à considérer.

a) l'entropie des électrons joue un rôle dans les métaux et les semi-conducteurs ; ce rôle est essentiel dans les transitions amenant l'apparition du ferromagnétisme et de la supraconductivité. Ce terme est négligeable dans les transitions d'un isolant comme le quartz.

b) l'entropie configurationnelle ΔS_c associée à des changements de configuration des atomes d'un réseau.

9) Entropie configurationnelle.

Abstraction faite des énergies d'oscillation, il peut arriver qu'un grand nombre γ de configurations différentes correspondent au même état d'énergie U . Le terme en $e^{-\frac{U}{kT}}$ de la fonction de partition devra alors être affecté du poids statistique γ , et on trouvera dans la fonction entropie des termes qui n'existent pas si $\gamma(U)$ est constamment de l'ordre de l'unité.

C'est la somme de ces termes qu'on désigne du nom d'entropie configurationnelle.

Ainsi, par principe, si ces termes, dont nous désignerons la somme par ΔS_c , existent, les positions des atomes ne sont plus déterminées exactement, mais seulement de façon statistique, et l'édifice cristallin n'est plus rigoureusement périodique.

Pour être plus précis, l'édifice n'apparaîtra périodique spatialement que dans des expériences où les positions moyennes dans le temps sont mesurées durant un intervalle de temps très grand.

Dans tous les solides étudiés jusqu'ici, les états "désordonnés" correspondent à une énergie interne plus grande que celle des états "ordonnés"; ces derniers sont donc les états stables à basse température.

Si, au cours d'opérations calorimétriques menées à températures décroissantes jusqu'au zéro absolu, un solide reste "gelé" dans l'état désordonné qui est stable à une température plus élevée T_h , le troisième principe ne sera plus vérifié, mais on aura :

$$\Delta S(0) = \Delta S_c(T_h) \quad (I-63)$$

Historiquement, on a fait appel à ce type d'entropie pour expliquer les transitions progressives d'un état ordonné vers un état désordonné.

a) Formation de lacunes :

Nous allons citer l'exemple le plus ancien (1923) imaginé par Joffé et Schottky (23) : la formation de lacunes dans un édifice cristallin cubique monoatomique, soit n la variation d'énergie interne quand n atomes quittent leur position normale et s'installent à la surface du cristal. Cette transformation n'est thermodynamiquement possible que si une augmentation d'entropie l'accompagne ; on pose :

$$\Delta S = k \cdot \log \gamma \quad (I-64)$$

où γ est le nombre de façons de choisir n atomes parmi les N atomes du réseau

$$\gamma = \frac{N!}{n! (N-n)!} \quad (I-65)$$

Le nombre de lacunes n en équilibre thermodynamique à la température T est donné par la condition de minimum :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T (n_e, T) = 0 \quad (I-66)$$

Tant que n est petit devant N , on trouve :

$$n_e = N e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \quad (I-67)$$

b) Cas général :

Il existe de nombreuses études modernes des phénomènes ordre-désordre dans les alliages qui utilisent des termes d'entropie de même nature, définis aussi à partir d'un nombre de cas géométriquement possibles comptés en supposant discernables les positions du réseau ; ces termes ont plusieurs traits communs avec ceux de l'étude la plus ancienne.

La différence d'entropie entre deux états de configuration donnée ne dépend ni de T , ni de p .

Cette différence n'est facile à calculer que quand l'ordre est encore presque parfait. Il est difficile de définir et de chiffrer le désordre en l'absence d'ordre.

Comme le montre bien Fowler (24), il faut pour chaque transformation particulière choisir un ou plusieurs paramètres $S_1, S_2, \dots$ décrivant physiquement les changements configurationnels et qui permettent de calculer l'énergie $W(S_1, S_2, \dots)$ et le poids statistique $\gamma(S_1, S_2, \dots)$ de chaque état.

Par exemple, avec un seul paramètre (n dans le cas précédent), la fonction de partition s'écrit :

$$z(s, T) = \sum_s z(s, T) e^{-\frac{W(s)}{kT}} \gamma(s) \quad (I-68)$$

On se contente le plus souvent du terme maximum $z_m = \gamma(S_m) e^{-\frac{W(S_m)}{kT}}$ et S_m est défini par l'équation :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial s} \right)_T = 0 \quad (I-69)$$

Dans ce cas l'entropie configurationnelle est égale à $k \log [\gamma(S_m)]$.

Cette procédure n'est justifiée que si le maximum de $z(s)$ est très aigu, c'est-à-dire quand $\frac{\partial^2 z}{\partial s^2}(S_m)$ est grand.

Or, il faut bien se rendre à l'évidence que dans toutes les transformations où on fait appel à des termes configurationnels $\frac{\partial^2 z}{\partial s^2}(S_m)$ tend vers zéro lorsqu'on approche de la température T_c de discontinuité des dérivées thermodynamiques.

Dans ces conditions, les fonctions thermodynamiques perdent cette "insensibilité" décrite par Lorentz (61) dans son célèbre mémoire, et le calcul de l'entropie n'est plus simple.

c) Vérifications expérimentales

Plusieurs circonstances rendent difficiles la vérification de ces calculs. Les entropies de transformation sont toujours faibles devant l'entropie totale (de l'ordre de 1%). C'est à propos des transformations qui se produisent dans un intervalle de température assez large qu'a été calculée l'entropie configurationnelle ; or dans ces cas, l'expérience montre qu'il est impossible de garder à basse température la configuration stable à haute température ; on ne peut donc utiliser l'équation (I-61) pour atteindre ΔS_c .

Le cas de la glace est exceptionnel. On peut calculer de façon très précise l'entropie de la vapeur d'eau ; il existe de bonnes mesures relatives à la pression de vapeur, à la chaleur de condensation, à la chaleur spécifique et à la chaleur de solidification de l'eau. La chaleur spécifique de la glace étant également bien connue de 0°C à 0°K, on peut calculer l'entropie de la glace à 0°K.

Giauque (62) trouve 0,81 cal. mol⁻¹ °C⁻¹. Pauling (63) explique cette valeur de la façon suivante : chaque oxygène O se trouve dans la glace entouré de quatre hydrogènes H. Les O sont distants de 2,76 Å ; un H se trouve sur chacun des segments O-O ; des données spectroscopiques permettent de préciser que H se trouve à 0,99 Å d'un de ces O.

Donc il y a, a priori, deux positions possibles pour chaque H, ce qui conduirait à 2^{2N} configurations possibles dans un morceau de glace fait de N molécules.

Mais il faut que chaque O soit entouré de deux H rapprochés, et deux H éloignés, ce qui réduit le nombre des cas possibles d'un facteur $\left(\frac{3}{8}\right)^N$.

L'entropie configurationnelle de la glace est alors $Nk \log \frac{3}{2} = 0,806$ cal. mol⁻¹ °C⁻¹ et l'équation I-63 est bien vérifiée.

D'une façon générale, s'il existe des transformations où l'entropie est purement vibrationnelle, il n'existe probablement pas de cas où l'entropie soit purement configurationnelle ; il y aura un terme vibrationnel positif ou négatif qui viendra s'ajouter à ΔS_c .

Il faut remarquer combien est brutale en principe cette méthode de calcul de l'entropie configurationnelle : que les positions possibles de chaque atome soient géométriquement très distinctes ou non, l'entropie reste la même.

10) Conclusion.

On ne peut obtenir ΔS_c par des méthodes purement expérimentales dans le cas des transformations qui se produisent progressivement en fonction de T. Il faut :

a) Calculer à l'aide d'un modèle ou à partir de mesures élastiques et optiques, le spectre de vibration de la phase 2 et calculer par extrapolation ce que serait à T_c le spectre de la phase 1 si la transformation ne se produisait pas. On peut alors atteindre le terme vibrationnel $\Delta S_v(T)$.

b) Soustraire de l'entropie expérimentale ce terme ΔS_v augmenté éventuellement dans les corps métalliques d'un terme électronique.

Signalons que dans le cas où T_c n'est pas assez élevée pour qu'on soit en régime d'équipartition, on peut avoir une indication sur la modification du spectre à la transition à partir de la quantité $C_p^1 - C_p^2$; cette quantité, comme nous l'expliquerons en détail à propos du quartz, peut être obtenue en étudiant la courbure de la fonction $T_c = f(p)$.

L'examen de la littérature consacrée aux transformations nous a montré que c'est uniquement à propos de transformations du 2^{ème} ordre, ou tout au moins progressives, qu'est introduite la notion d'entropie configurationnelle. Nous avons cherché à démontrer de façon générale que de telles transformations ne pouvaient être expliquées à l'aide de variations purement vibrationnelles d'entropie. Nous n'y sommes pas parvenus.

DEUXIÈME PARTIE

A) MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1) MESURE DES CONSTANTES ELASTIQUES -

a) Généralités.

Nous avons mesuré des fréquences de résonance d'échantillons de quartz. Quoique de formes assez diverses, ils comportaient toujours deux faces planes et parallèles. On excite des vibrations stationnaires entre les deux faces. Par la mesure de la fréquence f de cette vibration et de la distance l entre les deux faces, on peut obtenir la vitesse de propagation des vibrations acoustiques du type considéré. Nous obtenons ensuite les constantes élastiques par des formules où n'entre, outre des coefficients numériques et ces vitesses, que la densité.

Pour exciter et détecter les vibrations des échantillons de quartz, nous nous sommes servis, comme beaucoup d'autres auteurs des propriétés piézoélectriques de ce corps. Mais il n'est pas possible d'exciter ainsi tous les modes intéressants, surtout au-dessus de 574°C où une des deux constantes piézoélectriques existant à 20°C s'annule.

Nous avons donc du utiliser aussi une autre méthode.

b) Méthode générale d'excitation et de détection des résonances.

Pour l'observation des vibrations longitudinales, nous avons utilisé un dispositif schématisé dans la figure 7. La partie essentielle est un appareil inventé par S. Klein (25) et baptisé ionophone, qui permet d'émettre dans tous les gaz des ondes acoustiques de fréquence continûment variable (26).

Il est constitué d'un simple fil de platine p débouchant dans un entonnoir de silice s . Si on lui fournit quelques watts de courant de haute fréquence (nous utilisons la fréquence de $2,7 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$), sous une tension de quelques milliers de volts, une décharge lumineuse se produit à son extrémité. Si alors on module l'amplitude du courant de haute fréquence par un signal de fréquence f , des ondes acoustiques, de même fréquence f , sont émises dans le gaz entourant p .

Les physiciens spécialistes des décharges électriques dans les gaz, auxquels je demandais pourquoi des ondes acoustiques étaient produites dans ces conditions, m'ont répondu : "pourquoi pas ?". Ils semblent plus intéressés par le fait que la même expérience effectuée dans le deutérium produit quelques neutrons.

Les ondes ainsi émises en p se propagent dans le tube T vers l'échantillon à mesurer E . C'est un barreau de forme allongée posé sur deux fils métalliques fins ; quand la fréquence des ondes acoustiques approche d'une fréquence propre longitudinale du barreau, il entre en résonance et le mouvement de déplacement alternatif de ses extrémités est considérablement amplifié. Le mouvement est détecté par une méthode inspirée du microphone "à charbon" : une pointe P de graphite ou de germanium est légèrement appuyée sur une face du barreau, préalablement métallisée ainsi que la tranche en contact avec les fils de suspension.

Un circuit est ainsi formé, comportant, en série, une pile, le primaire d'un transformateur, la pointe P , la métallisation de l'échantillon (ou l'échantillon lui-même s'il est conducteur) et un fil de suspension. Le courant du secondaire du transformateur est envoyé à un oscilloscope après amplification.

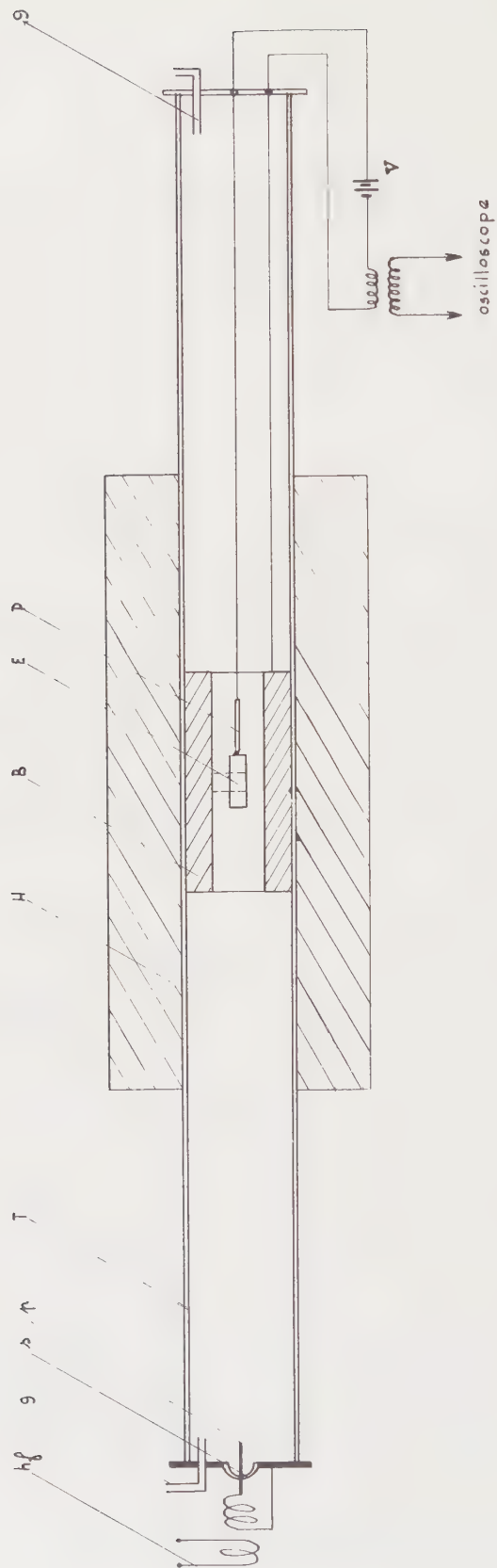


FIGURE 7 - Dispositif pour l'excitation et la détection des résonances.
 hf : entrée de la haute fréquence ; g : circulation du gaz inerte ; s : silice ; p : fil de platine ; T : tube d'alumine ; H : dispositif de chauffage ou de refroidissement ; B : boîtier métallique ; E : échantillon ; P : pointe de graphite ; V : pile de 3 volts.

Sur la figure 7, le dispositif est installé dans un tube étanche qui peut être balayé par n'importe quel gaz. L'enveloppe H schématise aussi bien un dispositif de chauffage qu'un dispositif de refroidissement.

La mesure des fréquences de résonance ainsi détectées s'effectue par des méthodes électroniques classiques. A l'aide d'un oscillateur étalon, stabilisé par un quartz, donnant la fréquence de 10^5 sec^{-1} et d'un diapason thermostaté vibrant à la fréquence de 8.10^2 sec^{-1} , nous atteignons la précision relative de 10^{-5} .

A l'aide d'ondes acoustiques planes, on peut aussi exciter des vibrations de torsion dans les solides. Nous utilisons alors des échantillons parallélépipédiques, toujours de forme allongée. L'axe de la torsion est parallèle aux grandes arêtes ; l'échantillon est cette fois placé de façon qu'une grande face latérale soit perpendiculaire à la direction de propagation des ultrasons. Des écrans sont placés par exemple devant la moitié inférieure gauche et la moitié supérieure droite de cette grande face ; les forces exercées par les ultrasons sur les parties restées découvertes composent un couple de torsion. La détection des résonances se fait à l'aide de la pointe de graphite appuyée au voisinage d'une grande arête près d'une face terminale. La connaissance des fréquences de résonance en torsion permet d'atteindre les vitesses de propagation des ondes transversales.

Dans toutes ces expériences, l'amortissement dû à la suspension et à la pointe détectrice est négligeable devant l'amortissement dû au rayonnement dans le gaz ambiant.

Bien que ce ne soit pas indispensable pour les mesures qui nous occupent, nous avons cherché à obtenir une mesure absolue des elongations périodiques ainsi détectées.

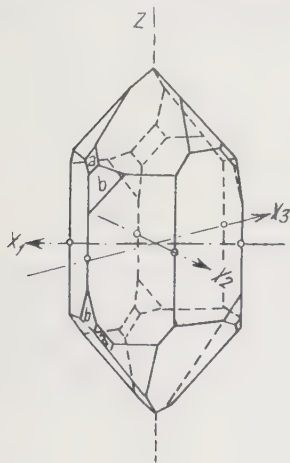


FIGURE 8 - Directions cristallographiques du quartz.

Nous avons utilisé pour cela un parallélépipède de quartz dont la grande dimension est parallèle à un axe Oy (figure 8). Les elongations périodiques suivant Oy excitées par les ultrasons induisent des charges piézoélectriques sur les faces latérales perpendiculaires à Ox ; ces faces sont métallisées et des conducteurs y sont soudés ; une de ces métallisations déborde un peu sur une face perpendiculaire à Oy pour assurer le contact avec la pointe de graphite.

On peut alors détecter simultanément la vibration mécanique de deux façons : par la méthode microphonique et par les charges piézoélectriques.

La constante piézoélectrique et le module d'Young du quartz dans la direction Oy étant connus, la mesure des charges piézoélectriques permet le calcul du déplacement périodique des faces terminales. On peut donc étalonner alors le détecteur microphonique.

Si on intercale entre le transformateur indiqué sur la figure 7 et l'oscilloscope un amplificateur sélectif accordé à la fréquence de résonance du barreau, on constate qu'on peut déceler des elongations périodiques de l'ordre de 5.10^{-12} cm . Ce chiffre, déjà petit devant les distances interatomiques est encore supérieur d'un facteur 25 aux elongations qui se produisent spontanément dans un tel barreau du fait de l'agitation thermique à 300°K .

Il est sans doute possible, avec quelques améliorations électroniques de l'amplificateur, de déceler par ce dispositif les vibrations spontanées d'un barreau. C'est sur le mode fondamental que l'énergie $\frac{kT}{2}$ entretient les elongations les plus importantes (à énergie donnée, l'elongation varie comme l'inverse carré de la fréquence propre), et c'est sur une substance à faible frottement interne comme le quartz à 20°C que ces vibrations restent le plus longtemps en phase permettant ainsi l'emploi d'un amplificateur à bande étroite. De grands silences acoustique et électromagnétique sont nécessaires pour observer ces bruits de fond thermiques.

c) Calcul des constantes élastiques à partir des fréquences propres.

Pour mesurer les constantes élastiques par des expériences de vibration, deux méthodes sont possibles :

a) Faire vibrer des échantillons de forme allongée (dimensions radiales faibles devant la longueur l), l'ébranlement se propageant dans la direction de l ou formant des ondes stationnaires entre les faces perpendiculaires à l. On peut alors considérer que toutes les tensions non orientées vers l sont nulles et on définit ainsi, à l'aide de l, de la fréquence fondamentale f_1 , et de la densité ρ une constante élastique du type s_{11} :

$$s_{11} = 1/4 \rho l^2 f_1^2 \quad (\text{II-1})$$

s_{ij} s'expriment en fonction des s_{ij} définis par l'équation (I-4) et des cosinus directeurs de la direction I.

b) Faire vibrer des échantillons en forme de lames d'épaisseur e faible devant les dimensions radiales, l'onde stationnant entre les faces perpendiculaires à e . On peut alors considérer que toutes les déformations autres que celle qui se propage dans la direction e sont nulles et on définit ainsi une constante du type c_{ij} :

$$c_{ij} = 4 \rho e^2 f^2 \quad (\text{II-2})$$

Dans les deux méthodes, les conditions géométriques qu'on impose à l'échantillon tendent à éviter tout couplage entre le mode de vibration qu'on étudie et tout autre mode. En effet, les équations II-1 et II-2 ne sont exactes qu'en l'absence de tels couplages qui altèrent les fréquences propres (Rocard - 27).

Notre préférence d'expérimentateurs est allée aux barreaux allongés puisque nous avons la possibilité d'exciter et de détecter leurs vibrations longitudinales quelles que fussent leurs orientations. Ce sont donc des constantes du type s_{ij} que nous avons obtenues.

Les mesures de fréquence ont été faites à 10^{-5} en valeur relative. Cette précision n'est pas superflue. En effet, la comparaison des premiers harmoniques est instructive dans le cas de barreaux de forme suffisamment allongée ; la fondamentale radiale est alors franchement plus élevée que les premiers harmoniques longitudinaux et les couplages sont calculables.

Expérimentalement, il faut mesurer la fondamentale f_1 et la différence δ_{12} entre f_1 et la moitié $\frac{f_2}{2}$ de l'harmonique 2 ; à titre de vérification on mesure aussi quand on le peut la quantité analogue δ_{13} . Pour des cylindres de quartz, avec un rayon $r = 0,5$ cm et $l = 3$ cm, on a $f_1 \simeq 10^5 \text{ sec}^{-1}$ et $\delta_{12} \simeq 10^3 \text{ sec}^{-1}$. Ces mesures permettent d'atteindre le module d'Young et le module de Poisson relatifs à la direction de l'axe du barreau utilisé.

Approximation de Rayleigh (28)

Appelons f_t la fréquence définie par l'équation (II-1) où s_{ij} est la constante relative à l'axe du barreau de longueur 1

$$s_{ij} = 1/4 \rho l^2 f_t^2 \quad (\text{II-1'})$$

La fondamentale f_1 n'est égale à f_t que si le module de Poisson est nul, ou si les dimensions radiales sont infiniment petites devant l . Si aucune de ces conditions n'est remplie, les mouvements longitudinaux sont accompagnés de mouvements radiaux qui apportent à l'énergie cinétique T de la vibration une contribution ΔT . En supposant que l'énergie potentielle n'est pas modifiée en première approximation, on arrive aux formules de Rayleigh. Par exemple, pour un barreau cylindrique de longueur l et de rayon r , on a :

$$\left. \begin{aligned} \frac{f_1}{f_t} &= \frac{1}{2} \frac{T}{T + \Delta T} = 1 - \frac{\pi^2 \sigma^2 r^2}{4 l^2} \\ \frac{f_n}{n f_t} + 1 &- \frac{n^2 \pi^2 \sigma^2 r^2}{4 l^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-3})$$

où f_n désigne la fréquence de l'harmonique d'ordre n .

Pour des parallélépipèdes rectangles de quartz, de dimensions d_x, d_y, d_z selon chaque axe cristallographique, la même méthode donne :

Barreau Ox :

$$\frac{f_n}{n f_t} = 1 - \frac{1}{6} \frac{d_y^2 (s_{12}^2 + \frac{1}{4} s_{14}^2) + d_z^2 (s_{13}^2 + \frac{1}{4} s_{14}^2)}{4 s_{11}^2} \frac{n^2 \pi^2}{d_x^2} \quad (\text{II-4})$$

Barreau Oy :

$$\frac{f_n}{n f_t} + 1 - \frac{1}{6} \frac{d_x^2 s_{12}^2 + d_z^2 (s_{13}^2 + s_{14}^2)}{4 s_{11}^2} \frac{n^2 \pi^2}{d_y^2}$$

Barreau Oz :

$$\frac{f_n}{n f_t} = 1 - \frac{1}{6} \frac{(d_x^2 + d_y^2) s_{13}^2}{4 s_{33}^2} \frac{n^2 \pi^2}{d_z^2} \quad (\text{II-6})$$

La signification cristallographique des directions Ox, Oy, Oz est expliquée sur la figure 8.

Ces formules sont assez précises quand la longueur est de l'ordre de 10 fois les dimensions radiales.

Approximation de Giebe et Blechschmidt (29)

Ces auteurs ont calculé le couplage entre les modes longitudinaux et le mode radial fondamental dans l'hypothèse d'un couplage purement d'accélération. La précision des résultats est très supérieure à l'approximation de Rayleigh, mais les calculs sont presque aussi fastidieux que ceux que nécessite la solution de l'équation exacte. L'intérêt de cette méthode est de donner une signification physique aux quantités δ_{12} , δ_{13} , etc.

Equation de Love (30)

Love a étudié le problème des fréquences propres d'un cylindre isotrope et écrit la solution sous forme d'une équation comportant les fonctions de Bessel d'ordre zéro et un. Nous allons indiquer brièvement la nature du problème en nous servant de l'exposé de Love.

En coordonnées cylindriques, pour un corps isotrope dans lequel les vitesses v_1 des ondes longitudinales et v_t des ondes transversales sont respectivement :

$$v_1 = \left(\frac{\lambda + 2\mu}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad v_t = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{1/2}$$

Les équations des vibrations sont :

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_r}{\partial t^2} &= (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \Delta}{\partial r} - \frac{2\mu}{r} \frac{\partial \varpi_r}{\partial \theta} + 2\mu \frac{\partial \varpi_\theta}{\partial z} \\ \rho \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial t^2} &= (\lambda + 2\mu) \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} - 2\mu \frac{\partial \varpi_r}{\partial z} + 2\mu \frac{\partial \varpi_z}{\partial r} \\ \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} &= (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \Delta}{\partial z} - \frac{2\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \varpi_\theta) + \frac{2\mu}{r} \frac{\partial \varpi_r}{\partial \theta} \end{aligned} \right\} \quad (A)$$

où la dilatation Δ vaut $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial u_z}{\partial z}$ et

$$2 \varpi_r = \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} - \frac{\partial u_\theta}{\partial z}$$

$$2 \varpi_\theta = \frac{\partial u_r}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial r}$$

$$2 \varpi_z = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(r u_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right)$$

Ainsi :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r \varpi_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varpi_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial \varpi_z}{\partial z} = 0$$

On cherche des solutions de la forme

$$u_r = u e^{i(\gamma z + \rho t)} \quad , \quad u_\theta = 0, \quad u_z = W e^{i(\gamma z + \rho t)}$$

où U et W ne dépendent que de r. La deuxième équation du système (A) est une identité ; avec les autres on obtient :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta}{\partial r} + h'^2 \Delta &= 0 \\ \frac{\partial^2 \varpi_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varpi_\theta}{\partial r} - \frac{\varpi_\theta}{r^2} + k'^2 \varpi_\theta &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (B)$$

avec

$$h'^2 = \frac{p^2}{v_1^2} - \gamma^2 \quad ; \quad k'^2 = \frac{p^2}{v_t^2} - \gamma^2 .$$

Δ est donc proportionnelle à J_0 (h'r) et ω_θ à J_1 (k'r). On en tire l'expression de U et de W ; on obtient alors l'équation aux fréquences propres en écrivant que les tensions s'annulent à la surface $r = r_0$ du cylindre de rayon r_0 . Dennisson-Bancroft (31) a calculé numériquement les solutions pour diverses valeurs du module de Poisson et du rapport $\frac{r}{l}$ (rayon r, longueur l). La figure 9 (cas de $\frac{r}{l} = \frac{1}{10}$) montre le genre de courbes, tirées de ces chiffres, que nous utilisons dans cette étude. Pour les faibles valeurs de $\frac{\sigma r}{l}$, elles prennent une forme parabolique conformément aux équations II-3. Une fois mesurées f_1 , f_2 et f_3 par exemple, les courbes supérieures permettent d'obtenir le module de Poisson, soit par l'intermédiaire de $\Delta_{12} = 1 - \frac{f_2}{2f_1}$, soit par $\Delta_{13} = 1 - \frac{f_3}{3f_1}$. La courbe inférieure Δ_{01} permet de calculer la fréquence f_t qu'aurait un barreau infiniment mince de même longueur :

$$f_t = f_1 (1 + \Delta_{01})$$

On peut alors obtenir le module d'Young par l'équation II-1. Ces calculs des quantités Δ ne sont valables qu'en l'absence des phénomènes de relaxation dont nous reparlerons.

d) Cas du quartz à 20°C.

L'anisotropie du quartz α lui confère, d'après la théorie classique de Voigt, six constantes élastiques, et deux constantes piézoélectriques.

Le tableau II résume les propriétés élastiques du quartz en exprimant les déformations S_i en fonction des tensions T_i et des champs électriques E_x et E_y . La figure 8 précise le choix des axes : Oz axe ternaire ou axe optique est affecté de l'indice 3. Pour l'axe Ox affecté de l'indice 1 on prend l'un quelconque des trois axes binaires x_1 , x_2 , x_3 . L'axe Oy affecté de l'indice 2 s'obtient alors en complétant un trièdre cartésien direct Oxyz. S_4 , S_5 et S_6 sont des cisaillements ; par exemple S_6 est la déformation qui transforme en losange un carré situé dans xOy. Pour un cylindre taillé parallèlement à Oz, le module d'Young est $1/s_{33}$ dans cette direction et le module de Poisson correspondant est $-s_{13}/s_{33}$.

Tableau II

$S_1 = s_{11} T_1 + s_{12} T_2 + s_{13} T_3 + s_{14} T_4 + d_{11} E_x$
$S_2 = s_{12} T_1 + s_{11} T_2 + s_{13} T_3 - s_{14} T_4 - d_{11} E_x$
$S_3 = s_{13} T_1 + s_{13} T_2 + s_{33} T_3$
$S_4 = s_{14} T_1 - s_{14} T_2 + s_{44} T_4 - d_{14} E_x$
$S_5 = s_{44} T_5 + 2 s_{14} T_6 - d_{14} E_y$
$S_6 = 2 s_{14} T_5 + 2 (s_{11} - s_{12}) T_6 - 2 d_{11} E_y$

On peut également caractériser les propriétés élastiques du quartz par des équations du type

$$T_i = c_{ij} S_j$$

donnant cette fois les tensions en fonction des déformations. On peut calculer les c_{ij} à partir des s_{ij} et réciproquement. Nous reviendrons sur les conventions relatives au signe des quantités s_{ij} et d_{ij} et aux choix des directions positives des différents axes.

D'après la théorie de M. Laval (32), le tableau II est incomplet ; il convient de considérer un plus grand nombre de constantes élastiques et une constante piézoélectrique supplémentaire. En effet, Atanasoff et Hart qui ont mesuré les constantes élastiques du quartz, ont trouvé qu'à 30°C le coefficient s_{56} , au lieu d'être égal à $2 s_{14}$, avait une valeur plus faible de 6 pour cent.

Néanmoins, dans notre étude, nous nous sommes laissés guider par l'hypothèse simplificatrice que le tableau II était suffisant.

Il existe alors entre c_{ij} et s_{ij} les relations suivantes qui nous seront utiles :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c_{66}} &= s_{66} - \frac{4 s_{14}^2}{s_{44}} & \frac{1}{c_{44}} &= s_{44} - \frac{4 s_{14}^2}{s_{66}} \\ \text{où } c_{66} &= \frac{c_{11} - c_{12}}{2} & \text{et } s_{66} &= 2 (s_{11} - s_{12}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-7})$$

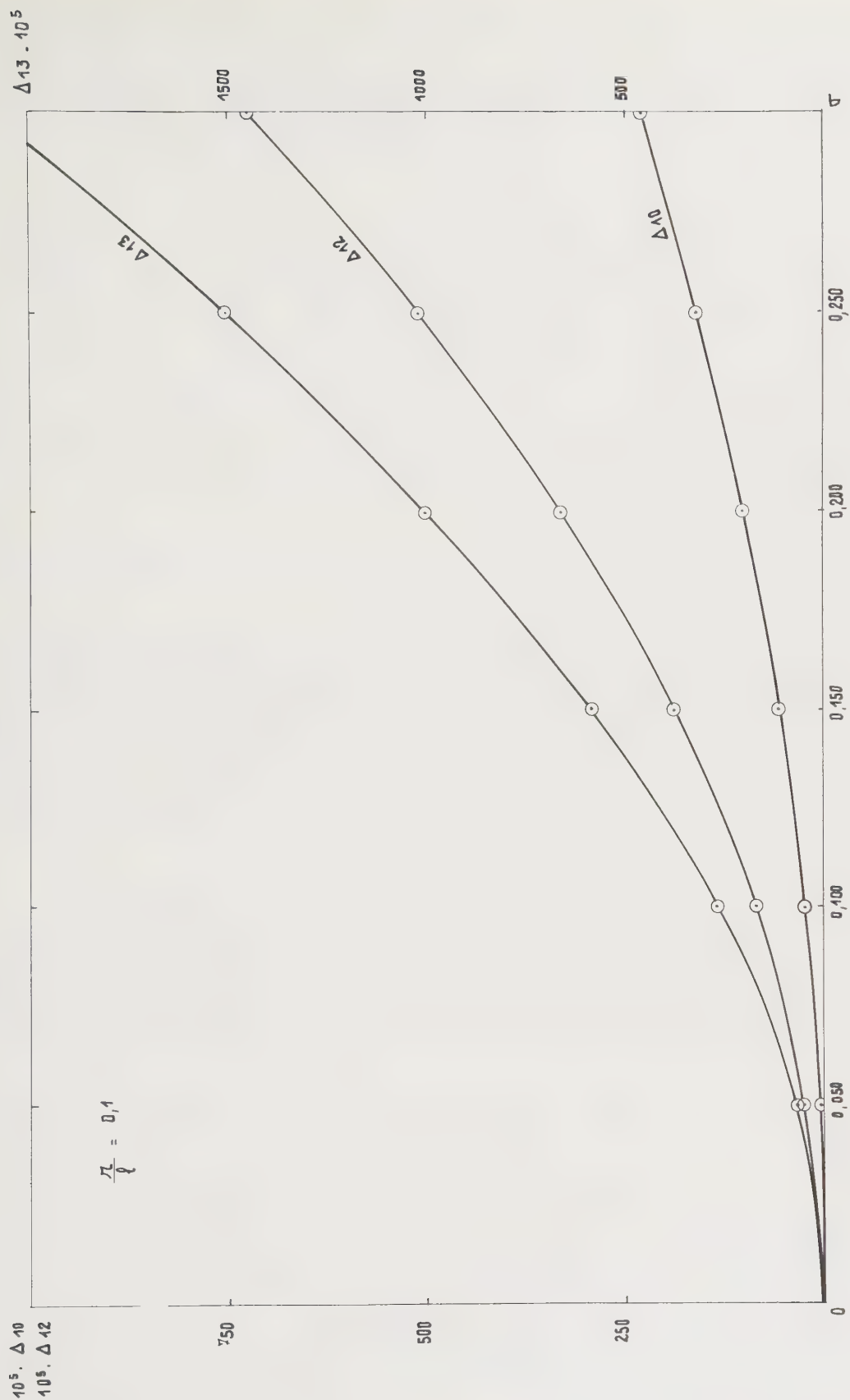


FIGURE 9 - Abaque pour le calcul du module de Poisson σ à partir des quantités expérimentales Δ_{10} , Δ_{12} et Δ_{13} .

Le tableau II donne une bonne partie des mesures de constantes élastiques du quartz à la température ordinaire qui ont déjà été publiées. c_{11} , c_{12} et c_{66} y figurent séparément bien que deux d'entre elles seulement soient indépendantes, pour rappeler le fait que ce sont généralement c_{11} et c_{66} qui sont directement mesurées ; ensuite on en tire c_{12} . Ce tableau appelle deux commentaires : 1) les constantes élastiques du quartz ont intéressé beaucoup de gens ; 2) au moins cinq des six auteurs cités donnent trop de décimales (nous n'avons pu résister à la tentation de faire comme eux dans le tableau IV).

Tableau III

Auteurs	c_{11}	c_{33}	c_{13}	c_{12}	c_{14}	c_{44}	c_{55}
Voigt (1887)	85,45	105,67	14,37	7,26	16,87	57,09	39,1
Atanasoff (1940)	87,6	107,1	13,45	6,25	17,23	57,29	40,6
Nomoto (1943)	86,39	104,59	13,60	7,85	17,33	56,59	39,27
Motulevitch (1947)	85,4	105,6	14,4	7,3	16,8	57,1	39,05
Ramachandra (1947)	86,9	108,6	15,6	6,9	17,4	57,6	40,0
Mason (1950)	86,05	107,1	10,45	4,85	18,25	58,65	40,6
Bechmann (1958)	86,74	107,2	11,91	6,99	17,91	57,94	39,88

Constantes élastiques du quartz à 20°C

Ces chiffres doivent être multipliés par 10^{-10} pour être en unités c. g. s. Les références à ces mesures sont classées dans la bibliographie sous le n° 33.

Les chiffres de Voigt sont obtenus à partir de mesures statiques des coefficients s_{ij} à l'aide de relations du type (I-4). Tous les autres sont obtenus par des mesures dynamiques ; chaque auteur, pour atteindre les vitesses de propagations, mesure certainement les fréquences et les longueurs d'onde à mieux que 10^{-4} en valeur relative. Les fréquences sont toujours mesurées électroniquement. Les longueurs d'onde sont obtenues comme quotients d'une dimension de l'échantillon par le numéro d'ordre de l'harmonique étudié, ou mesurées directement dans des expériences d'interférences rendues possibles par l'influence des diverses tensions T_j sur les indices de réfraction (Nomoto). Il y a des difficultés que nous avons exposées pour passer des vitesses ainsi obtenues comme produits d'une fréquence et d'une longueur d'onde aux constantes élastiques.

Mais deux autres causes de désaccord entre les auteurs subsistent :

- 1) d'un échantillon à l'autre les propriétés élastiques peuvent varier ; nous y reviendrons.
- 2) la théorie classique dont se sont servis tous ces auteurs peut être insuffisante.

Il faut signaler que certaines déformations entraînent sur les échantillons l'apparition de charges piézoélectriques. Les constantes élastiques qu'on observe ne sont pas toujours les mêmes suivant qu'on laisse ou non à ces charges le temps de se court-circuiter. D'autre part, Voigt a mesuré les constantes isothermes et nous avons mesuré les constantes adiabatiques. Mais ces corrections sont négligeables vis-à-vis des désaccords.

Tableau IV

	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{44}	s_{33}
Voigt (1887)	129,5	-16,9	-15,3	-43,1	200,4	98,8
Mayer et Gigon (1956)	126,8	-16,2	-13,2	-44,7	200,7	97,3
Bechman (1958)	127,7	-17,9	-12,2	-45,0	200,4	96,0
Koga et al. (1958)	127,7	-18,2	-12,3	-45,2	199,7	97,1

Constantes élastiques du quartz à 20°C

Ces chiffres sont à multiplier par 10^{-14} pour être en unités c. g. s.

2) MESURE DES CONSTANTES PIEZOELECTRIQUES -

Nous avons utilisé deux méthodes :

1ère méthode. - Elle est schématisée sur la figure 10 : un barreau cylindrique d'environ un mètre est réalisé à l'aide de deux barreaux S et S' de silice collés à l'araldite au barreau central de nickel N. Un disque de quartz de quelques millimètres d'épaisseur muni d'une métallisation sur chaque face est collé à chaque extrémité de ce barreau composite (d et d').

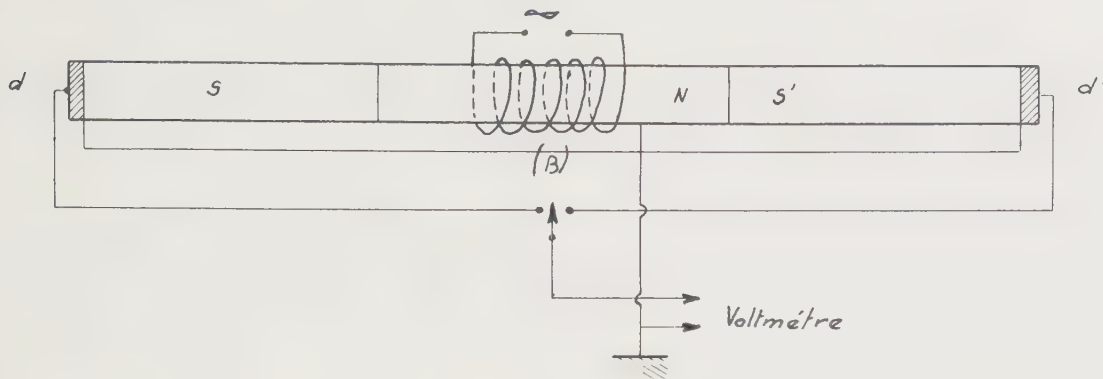


FIGURE 10 - Méthode de mesure des constantes piézoélectriques. d et d' quartz ; (B) : bobine excitatrice ; N : nickel ; S et S' : silice vitreuse. S et S' : silice vitreuse.

Un enroulement B placé autour de la partie en nickel permet d'exciter par magnétostriction la vibration longitudinale de l'ensemble. Pratiquement on opère à la fréquence fondamentale.

Si l'épaisseur des disques est petite devant la longueur du barreau, un calcul élémentaire montre que les charges piézoélectriques induites sur les électrodes de chaque quartz sont égales à celles que produit une force F donnée par

$$F = \frac{1}{2} m \gamma \quad (\text{II-8})$$

où m est la masse du disque de quartz et γ l'accélération au collage quartz-silice. Cette accélération vaut

$$\gamma = A \omega^2 \cos \omega t \quad (\text{II-9})$$

où A est l'élongation maximum de la vibration et ω est la pulsation. Les charges sont mesurées en les faisant débiter dans une résistance R assez faible ($R \approx 10^5$ ohms) pour éliminer l'influence de la capacité des disques.

En effet, si k est le coefficient piézoélectrique défini par l'équation

$$q = kF \quad (\text{II-10})$$

où q est la charge piézoélectrique dégagée sous l'effet de la force F, on a

$$dq = k dF - \frac{q}{RC} dt \quad (\text{II-11})$$

où C représente la somme de la capacité du quartz et de celle du circuit menant à la résistance R. En posant $F = F_0 \cos \omega t$, on a aux bornes de R la tension V_R :

$$V_R = \frac{RC}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)^{1/2}} \frac{kF_0}{C} \cos \omega t \quad (\text{II-12})$$

ω , déterminée par la longueur du barreau, est de l'ordre de 10^4 sec^{-1} ; C est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-11} \text{ fa-rad}$. Ainsi, avec $R = 10^5 \text{ ohms}$ on a $RC \omega \approx 2 \cdot 10^{-2}$. On peut écrire avec une très bonne approximation une expression d'où C a disparu :

$$V \simeq R \omega k F_0$$

(II-13)

La tension aux bornes de R est 50 fois inférieure à celle qui produirait aux bornes du quartz la même force exercée statiquement, mais elle est périodique et peut être amplifiée aisément.

Pour mesurer la constante d_{11} par exemple, en fonction de la température, on utilise une paire de disques perpendiculaires à l'axe Ox. Le disque d est porté à diverses températures par le système de chauffage ou de refroidissement H. On compare les tensions produites aux bornes de R par les charges de d et de d'. La différence de température entre S et S' n'altère pas sensiblement la symétrie des vibrations de d et d'. C'est par une méthode statique classique que nous avons mesuré d_{11} à la température ordinaire sur l'étalon d'.

Cette méthode, dont la précision relative est d'environ 10^{-2} permet des mesures depuis les basses températures jusqu'à 300°C environ, à cette température, l'anomalie de dilatation liée à la transformation $\alpha - \beta$ du quartz commence à se manifester et les tensions qui en résultent dans le collage quartz-silice le détruisent.

2ème méthode. - Considérons une lame de quartz munie de deux électrodes disposées de telle sorte que l'établissement d'un champ électrique entre elles entraîne une déformation piézoélectrique. On représente les propriétés électriques d'un tel dipôle par le "schéma équivalent" de la figure 11. C est la capacité qu'a normalement un tel système piézoélectrique ou non ; elle est fonction de la constante diélectrique ϵ et de la géométrie, mais la branche comportant les éléments L, γ et ρ n'existe que s'il y a des déformations piézoélectriques. R désigne la résistance interne du quartz ; elle est pratiquement infinie à 20°C.

Pour un échantillon d'orientation et de forme données muni d'un certain type d'électrodes, les quantités L et γ n'ont pas les mêmes valeurs au voisinage des diverses fréquences de résonance f_R (fréquence correspondant à un minimum de l'impédance). En effet, le quartz a un très grand nombre de résonances et le circuit "équivalent" n'en a qu'une.

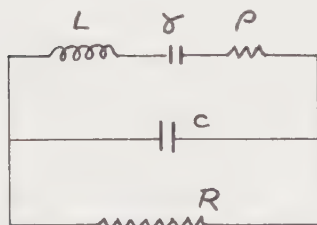


FIGURE 11 - Schéma équivalent d'un quartz.

C'est le fait expérimental qu'au voisinage de chaque f_R des quartz, il existe une fréquence f_{AR} dite d'antirésonance où est maxima l'impédance, qui suggère le schéma de la figure 11, car il jouit des mêmes propriétés.

C'est grâce à la relation existant entre les effets piézoélectriques direct et inverse, relation que Lippmann a démontré à l'aide du 2ème principe, qu'un tel schéma est possible. Voici cette relation :

$$\text{Si } q = d_{ij} F \quad (\text{Effet direct}) \quad (\text{II-10})$$

$$\text{on a aussi } \frac{\Delta x}{x} = d_{ij} E \quad (\text{Effet inverse}) \quad (\text{II-14})$$

($\frac{\Delta x}{x}$ est la déformation relative sous l'effet du champ E).

Le coefficient d_{ij} est le même dans les deux équations. Dans les cas où $\gamma \ll C$, un calcul d'impédances élémentaire relatif au schéma de la figure 11 montre :

$$2 \frac{f_{AR} - f_R}{f_R} = \frac{\gamma}{C} \quad (\text{II-15})$$

Donc si l'on sait exprimer γ en fonction de la constante piézoélectrique d_{ij} , la mesure de la quantité $f_{AR} - f_R$ résoudra notre problème. A priori, nous savons que le signe de d_{ij} ne peut avoir d'influence. γ sera une fonction paire de d_{ij} .

Considérons des lames rectangulaires de quartz (figure 12), de forme allongée dont les grandes arêtes de longueur l sont perpendiculaires à l'axe cristallographique Ox, et dont les grandes surfaces, de surface S, distantes de e, perpendiculaires à Ox, sont entièrement métallisées pour constituer des électrodes. Soit ϵ_x la constante diélectrique relative à Ox, supposée mesurée "à dimensions constantes".

Si une tension V leur est appliquée, de l'énergie est emmagasinée dans le système sous deux formes : sous forme de polarisation diélectrique comme dans tout condensateur

$$W_e = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{\epsilon_x S}{8\pi e} V^2 \quad (\text{II-16})$$

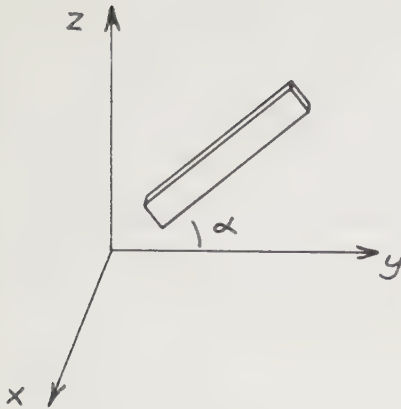


FIGURE 12 - Orientation d'une lame de quartz.

et sous forme d'énergie élastique W_m puisque la tension V produit une déformation. Ainsi, dans le schéma équivalent, γ correspond à l'existence d'une autre espèce d'énergie potentielle ; de même L correspond à un terme d'énergie cinétique non purement électrique, et ρ aux frottements mécaniques.

Si l'on sait calculer W_m en fonction de V^2 et des constantes piézoélectriques d_{ij} et s_{ij} relatives à la direction des grandes arêtes des lames, nous aurons calculé γ ; car

$$\frac{\gamma}{C} = \frac{W_m}{W_e} \quad (II-17)$$

Supposons qu'on applique une tension constante V aux électrodes, on aura un allongement relatif suivant la longueur

$$\frac{\Delta l}{l} = d_{ij} \frac{V}{e} \quad (II-18)$$

correspondant à une énergie élastique

$$W_m = \frac{1}{2} \frac{S}{s_{ij}} S e \left(\frac{\Delta l}{l} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{S}{e} \frac{d_{ij}^2}{s_{ij}} V^2 \quad (II-19)$$

Ainsi dans ce cas "statique", on obtient pour γ une valeur γ_s ,

$$\frac{\gamma_s}{C} = 4 \pi \frac{d_{ij}^2}{s_{ij} \epsilon_x} \quad (II-20)$$

Dans le cas d'une vibration sinusoïdale stationnaire, l'état de dilatation U variera suivant l'ordonnée y de la tranche considérée ; si on appelle U la dilatation au milieu de la lame, on aura pour la vibration fondamentale

$$U(y) = U \cos \frac{\pi y}{l} \quad (II-21)$$

et, par intégration

$$W_m = \frac{1}{4} \frac{S}{s_{ij}} S e U^2 \quad (II-22)$$

Mais une tension V , appliquée aux électrodes couvrant entièrement les grandes faces, tend à produire une élongation U_s indépendante de y au lieu d'une élongation sinusoïdale (figure 13). Pour obtenir U_1 , dilatation au centre dans le cas de la vibration fondamentale, il faut développer en série de Fourier la fonction rectangulaire de la figure 13 :

$$\text{On a} \quad U_1 = \frac{4}{\pi} U_s \quad (II-23)$$

$$\text{Donc} \quad \frac{\gamma_1}{C} = \frac{32}{\pi} \frac{d_{ij}^2}{\epsilon_x s_{ij}} \quad (II-24)$$

De même, au voisinage de la fréquence de résonance de l'harmonique d'ordre n , on a U_n désignant la dilatation maximum (aux nœuds de déplacement).

$$W_m = \frac{n}{4} S e U_n^2 \quad (II-22')$$

$$U_n = \frac{4}{n \pi} U_s \quad (II-23')$$

$$\frac{\gamma_n}{C} = \frac{32}{n \pi} \frac{d_{ij}^2}{\epsilon_x s_{ij}} \quad (II-24')$$

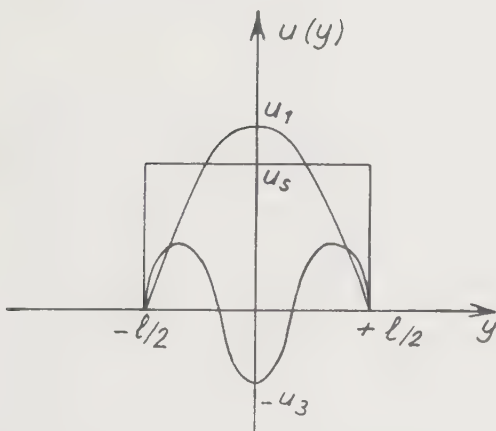


FIGURE 13 - Composantes de Fourier de la fonction rectangulaire.

$$u_s = u_1 \cos \frac{\pi y}{l} + u_3 \cos \frac{3\pi y}{l} + \dots$$

Avec des faces complètement métallisées, on ne peut exciter que les vibrations d'ordre impair. Si la longueur l est grande devant les dimensions radiales, on vérifie bien que pour les premiers harmoniques la quantité $f_{AR} - f_R$ est une constante, mais c'est par l'étude de la vibration fondamentale qu'on obtient la meilleure mesure de $(f_{AR} - f_R)/f_R$ pour une précision relative de mesures de fréquence donnée.

Les quantités f_R et f_{AR} ont une signification physique précise : imaginons qu'on excite par ultra-sons les vibrations d'une des lames décrites ; si on court-circuite extérieurement les charges piézoélectriques dégagées dans les électrodes, on observera une fréquence de résonance égale à f_R ; si au contraire les électrodes ne sont pas réunies, on observera une fréquence de résonance égale à f_{AR} . f_{AR} est supérieure à f_R parce que le champ produit par les charges de l'effet piézoélectrique direct crée, en vertu de l'effet inverse, une déformation de signe opposé à celui de la déformation initiale ; le quartz apparaît alors "plus dur".

Si α est l'angle que font dans le plan yOz (figure 12) les arêtes de longueur l avec Oy , la constante piézoélectrique d définie par l'équation II-18 s'exprime en fonction des constantes principales d_{11} et d_{14} (tableau II) par l'équation

$$d_{11} = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\alpha) d_{11} - d_{14} \sin 2\alpha \quad (\text{II-25})$$

Pour nos mesures, nous avons utilisé trois coupes différentes

1) $\alpha = 0$ ("lames y ")

$$d_{11} = d_{11} \quad s_{11} = s_{11}$$

2) $\alpha = -45^\circ$

$$d_{11} = \frac{1}{2} (d_{11} + d_{14}) \quad s_{11} = \frac{1}{4} (s_{11} + 2s_{13} + s_{44} + s_{33}) + \frac{s_{14}}{2} \quad (\text{II-25})$$

3) $\alpha = +45^\circ$

$$d_{11} = \frac{1}{2} (d_{11} - d_{14}) \quad s_{11} = \frac{1}{4} (s_{11} + 2s_{13} + s_{44} + s_{33}) - \frac{s_{14}}{2}$$

Les lames étaient munies de métallisation d'or ; elles étaient suspendues dans le four par les deux fils d'amenée de courant collés au centre de chaque métallisation à l'aide d'une colle conductrice faite d'un mélange de graphite en poudre et de silicate de soude.

Les fréquences f_R et f_{AR} sont pointées et mesurées par des méthodes électroniques classiques. Les quantités

$$\frac{f_{AR} - f_R}{f_R}$$

sont pour les lames employées de l'ordre de quelques 10^{-3} .

Dans le raisonnement qui mène à II-24 nous avons passé sous silence une difficulté liée aux mouvements transversaux. Prenons l'exemple d'une "lame y " ($\alpha = 0$). L'application d'un champ E_x produit suivant Oy une déformation $U_y = d_{11} E_x$ et suivant l'épaisseur une déformation

$$U_x = -d_{11} E_x = -U_y$$

Mais au voisinage d'une fréquence de résonance on a

$$U_y = -\frac{s_{12}}{s_{11}} U_y \quad (\text{II-26})$$

si l'épaisseur est suffisamment petite devant la longueur pour que les tensions suivant Ox soient nulles. II-26 est satisfaite dans les expériences statiques de Curie sur les lames y , et l'application de la formule II-24 à des lames minces et longues, donne des résultats en bon accord avec ceux de Curie.

Nous avons mesuré ϵ_x à 20° : $\epsilon_x = 4,55$. Des mesures, d'assez médiocre qualité à vrai dire, nous ayant indiqué que cette quantité variait peu avec la température, nous nous sommes servis de la même valeur dans l'intervalle $-194^\circ\text{C} + 600^\circ\text{C}$.

3) MESURES DE L'AMORTISSEMENT INTERNE DES VIBRATIONS -

Dès qu'elles ne sont plus entretenues extérieurement, les vibrations mécaniques d'un solide s'amortissent jusqu'à ce qu'elles atteignent la très faible amplitude correspondant à l'agitation thermique. Ceci est vrai même lorsque l'échantillon est parfaitement isolé. Imaginons-le pour cela soutenu par une suspension n'introduisant aucun frottement, et placé dans le vide. Dans ce cas, l'énergie mécanique de la vibration se transforme, plus ou moins vite, en chaleur dans le solide même. Si au contraire, il n'est pas isolé parfaitement, une part de l'énergie de vibration sera rayonnée vers l'extérieur.

Nous allons indiquer quelques conséquences macroscopiques de ces phénomènes qui fourniront autant de moyens de mesurer un "coefficient d'amortissement". Ils auront tous le défaut de nous fournir un coefficient global, somme de l'amortissement interne qui nous intéresse et de l'amortissement externe qu'on s'efforce de rendre petit ou constant (suspension de l'échantillon placée exactement aux nœuds de vibration).

a) Cas général

Par analogie avec les phénomènes d'oscillations électriques, il est d'usage de se servir d'un coefficient Q dit "de surtension" d'autant plus grand que l'amortissement est plus faible. Si une excitation extérieure $F = F_0 \sin \omega t$ produit dans le solide une déformation $A = A_0 \sin \omega t$ quand on est éloigné d'une pulsation de résonance, la même excitation produit à la résonance une déformation $A_r = Q A_0 \sin \omega t$. Il y a là un premier moyen d'atteindre Q , malaisé quand il est grand. Puisque Q n'est pas infini, les bandes de résonance ne sont pas infiniment aiguës. Si on appelle $\pm \delta f$, la quantité dont il faut s'écarter de la fréquence de résonance f_r pour que l'énergie de vibration soit divisée par 2, on a

$$Q = \frac{f_r}{2 \delta f} \quad (\text{II-27})$$

On peut donc mesurer Q en relevant la courbe d'amplitude en fonction de la fréquence au voisinage d'une résonance. On peut aussi moduler, en fréquence ou en amplitude le signal excitateur et mesurer le coefficient de modulation du signal transmis par l'échantillon : plus l'amortissement est grand, moins sélectif est le filtre constitué par le solide au voisinage d'une résonance, et mieux la modulation passera.

On peut aussi supprimer brusquement l'excitation et observer la décroissance des oscillations. Si W est l'énergie de la vibration après la coupure de l'excitation, à chaque cycle elle perd une énergie

$$w = \frac{2\pi}{Q} W. \quad (\text{II-28})$$

L'observation des décroissances permet donc aussi d'atteindre Q .

Enfin, l'amortissement provoque un déphasage entre la déformation et l'excitation qui la produit; si δ est l'angle de déphasage,

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{Q} \quad (\text{II-28}')$$

Une autre version expérimentale de cette méthode consiste à mesurer l'affaiblissement d'une impulsion en fonction de la distance parcourue.

De tous ces procédés possibles, c'est celui de la mesure directe de la largeur de bande que nous avons le plus utilisé car l'appareillage construit pour la mesure des constantes élastiques y était suffisant.

b) Cas de l'excitation piézoélectrique

Quand on étudie un mode de vibration qui peut être excité piézoélectriquement (c'est le cas de beaucoup de modes du quartz), la mesure de Q se ramène à la détermination des grandeurs électriques figurant dans le schéma équivalent que nous avons introduit à propos des mesures de piézoélectricité. Le coefficient Q vaut, comme pour un circuit électrique $\frac{1}{\gamma \rho \omega_r}$

Dans le cas du quartz, une fois faites les mesures des constantes d_{11} et d_{14} en fonction de la température, la mesure de l'amortissement se réduit à une mesure de résistance à la fréquence de résonance, plus commode qu'une mesure de largeur de bande. Si dans la formule (II-24) liant γ et d_{11} , celle-ci est exprimée en u.é.s., il faut, dans la formule

$$\rho = \frac{1}{Q \gamma \omega_r} \quad (\text{II-29})$$

multiplier ρ par 9.10^{11} pour l'obtenir en ohms.

Par exemple, pour une lame y vibrant sur une fondamentale voisine de 10^5 sec^{-1} , avec une surtension $Q \simeq 10^4$, on a $\rho \simeq 5.10^3$ ohms, quantité commode à mesurer. Le produit $\rho\gamma$ étant indépendant de d_{ii} , ρ est inversement proportionnel au carré de d_{ii} . Si d_{ii} ou Q est trop faible, on sort du domaine des résistances faciles à mesurer en courant alternatif.

4) COEFFICIENTS DE DILATATION THERMIQUE -

Le quartz a deux coefficients principaux de dilatation, α_z suivant Oz et α_x suivant la direction perpendiculaire à Oz. Des désaccords importants existant entre les différents auteurs ayant étudié α_x et α_z , en fonction de la température, nous avons refait ces mesures à l'aide d'un dilatomètre Chevenard où l'instrument de lecture était un comparateur mécanique (un tour pour 100 microns d'allongement).

5) DIFFICULTES RELATIVES A LA MESURE DES TEMPERATURES -

Dans toutes ces expériences nous nous sommes efforcés de réaliser une température uniforme dans l'échantillon de quartz et de bien la mesurer.

Si on appelle K la conductivité thermique du quartz, C la chaleur spécifique par cm^3 du quartz, on peut écrire l'équation aux dimensions suivantes :

$$(T) = \frac{(L)^2}{(K)} (C) \quad (\text{II-30})$$

où T désigne un temps et L une dimension. Ainsi une température uniforme dans un échantillon placé dans une enceinte isotherme s'obtiendra d'autant plus rapidement qu'il sera plus petit. Dans chaque cas, ce sont des nécessités expérimentales qui fixent la taille minima du quartz.

L'enceinte isotherme est un boîtier de cuivre épais placé dans le four. Seules y sont pratiquées les ouvertures indispensables ; par exemple, pour une mesure à l'aide d'ultra-sons, il faut leur laisser une fenêtre pour entrer. Le thermocouple (en fils de petit diamètre) est placé dans l'enceinte aussi près que possible du quartz.

Nous n'avons pas mesuré K, mais nos expériences nous ont montré qu'au voisinage du point de transition les temps nécessaires à l'uniformisation de la température croissaient beaucoup plus que ne le laisse prévoir l'anomalie de chaleur spécifique. Il est probable que K passe alors par un minimum très aigu. Ce phénomène n'a jamais été étudié⁽¹⁾. Nous l'avons utilisé pour obtenir le chauffage très lent de l'enceinte qui est nécessaire aux expériences dans le voisinage immédiat du point de transition où toutes les constantes évoluent très rapidement.

En effet, après avoir cassé en passant le point de transition un certain nombre de cylindres d'axe Ox, sous l'effet des contraintes de dilatation, nous nous sommes décidés à disposer, entre le boîtier de cuivre et le four, un matelas de grains de quartz cristallin ; même si le rythme de montée ou de descente du four est trop brutal, la mauvaise conductivité du quartz freinera l'évolution de la température dans le boîtier juste au bon moment.

D'une façon générale, c'est seulement à la fin des études qui font l'objet de cet exposé que nous avons commencé à nous rapprocher de conditions expérimentales correctes.

Nous nous sommes souvent efforcés de ne pas dépasser le rythme de 1°C par heure pour le chauffage de notre thermocouple dans le domaine $572^\circ\text{C} - 577^\circ\text{C}$; le quartz suivait comme il pouvait.

(1) Simson (Naturwiss. 38, 559, 1951) a observé une anomalie de conductivité thermique dans ClNH_4 vers -30°C , mais elle est de signe contraire.

B) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

a) Coefficients de dilatation

Le Chatelier (34) est le premier à avoir étudié les anomalies de dilatation du quartz. Sosman (35) et Kozu (35) étudièrent les allongements de monocristaux dans les directions Oz et Ox entre 20° et 1200°C. Fizeau (35) fit d'excellentes mesures de dilatation par sa méthode d'interférences autour de 40°C ($\alpha_x = 1,419 \cdot 10^{-5}$ et $\alpha_z = 0,781 \cdot 10^{-5}$). Lindemann (35) observa les allongements en Ox et Oz de 20°C à -252°C. Jay (36) vérifia aux rayons X que les accroissements relatifs de paramètres de réseau sont égaux aux allongements relatifs macroscopiques. Si Sosman, Kozu et Jay sont d'accord à 1 pour cent près sur l'allongement total entre 20°C et 600°C, des désaccords plus importants se manifestent dans les coefficients de dilatation que ces auteurs tirent des courbes d'allongement entre ces températures. Ces décaccords atteignent 50 pour cent au voisinage de la transition. Nous avons ajouté à la confusion par nos propres mesures ; nous avons particulièrement étudié le domaine 500° - 580°C.

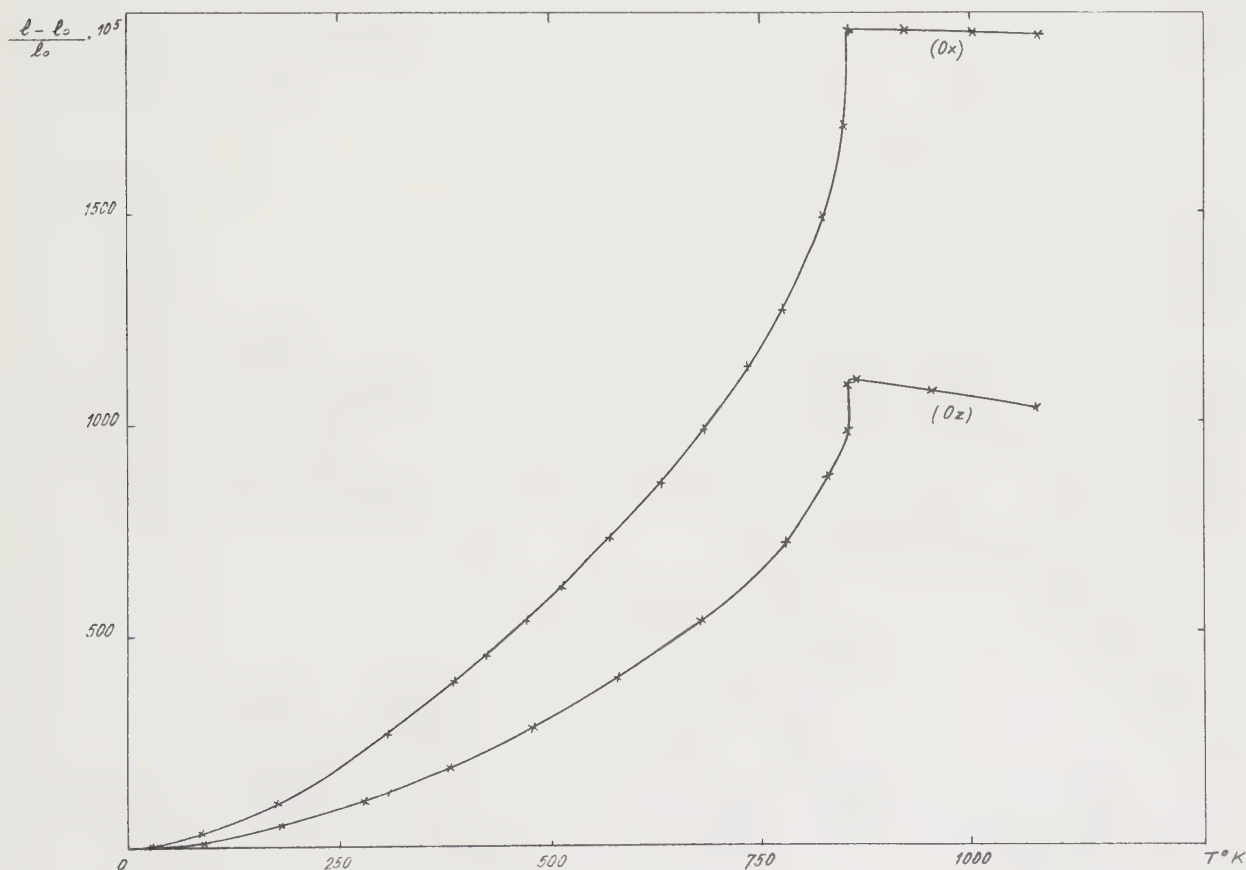


FIGURE 14 - Allongements du quartz suivant Ox et Oz.

Au tableau V (direction Ox) et au tableau VI (direction Oz) figurent nos résultats relatifs aux allongements, mais les valeurs aux basses températures sont celles de Lindemann. A l'échelle de la figure 14 tous les auteurs sont d'accord. Les valeurs attribuées à Sosman sont celles que cet auteur a jugé les plus sûres en 1926 quand il rédigea le livre toujours utile en 1958 à ceux qui étudient le quartz (35).

Tableau V
Allongements relatifs à la direction Ox

t°C	-252	-192	-100	30	148	237	355	461	500	525	547	564	574 ⁻	574 ⁺	580	600
$\frac{lt - lo}{lo} \cdot 10^5$	-222	-195	-118	42	227	386	634	916	1047	1160	1273	1390	1499	1689	1710	1708

Tableau VI
Allongements relatifs à la direction Oz

t°C	-252	-192	-100	30	108	200	320	408	504	525	552	565	570	574 ⁻	574 ⁺	580	600
$\frac{lt - lo}{lo} \cdot 10^5$	-110	-98	-61	22	90	180	315	445	625	680	750	825	855	890	1000	1005	1010

Comme les auteurs cités par Sosman écrivain, et comme Sosman expérimentateur, nous trouvons des discontinuités de longueur à la transition :

$$\frac{\Delta l_x}{l_x} = 190 \cdot 10^{-5} \quad \frac{\Delta l_z}{l_z} = 110 \cdot 10^{-5}$$

L'existence de cette discontinuité est importante pour le classement zoologique de la transformation en premier ou second ordre. Jayne prend pas partie dans la controverse. Ctrelkov (37) qui refuse de voir la discontinuité est obligé de faire appel à des coefficients α_x allant jusqu'à $125 \cdot 10^{-5}$.

Il est assez difficile de chiffrer les erreurs relatives aux coefficients de dilatation des tableaux VII et VIII. Il faut se souvenir qu'on obtient en pratique $\alpha(T)$ par deux mesures de longueur :

$$l \left(T - \frac{\Delta T}{2} \right) \text{ et } l \left(T + \frac{\Delta T}{2} \right),$$

$$\alpha(T) = \frac{l \left(T + \frac{\Delta T}{2} \right) - l \left(T - \frac{\Delta T}{2} \right)}{\Delta T} \quad (\text{II-31})$$

Cette équation n'est exacte dans le domaine où $\alpha(T)$ varie rapidement que si on choisit le ΔT expérimental assez petit ; l'erreur relative sur ΔT devient alors assez considérable. Il y a eu plus d'expériences pour constituer le tableau VII, que pour les tableaux V et VI certains intervalles de température ayant été explorés plusieurs fois. Il n'est pas intéressant d'appliquer une méthode de moindres carrés aux courbes des coefficients α_1 , car les erreurs des différents points d'une même expérience sont corrélées : si un point est trop bas, les deux points adjacents ont une probabilité supérieure à $\frac{1}{2}$ d'être trop hauts. La figure 15 montre nos résultats.

Tableau VII
Coefficients de dilatation α_x et α_z
(les valeurs entre parenthèses sont peu sûres)

t°C	20	100	150	200	250	300	350	400	450	500	520	540	550	560	565	570
$\alpha_x \cdot 10^5$	1,40	1,56	1,65	1,80	1,95	2,10	2,30	2,55	3,0	3,80	4,50	5,5	6,5	7,9	9,5	14
$\alpha_z \cdot 10^5$	0,76	0,90	1,00	1,06	1,15	1,26	1,36	1,51	1,85	2,25	2,53	3,25	3,8	4,7	5,6	8,4
t°C	580		590		600		625		650		750					
$\alpha_x \cdot 10^6$	(9, 1)		4, 5		3, 3		0, 6		0, 28		-0, 9					
$\alpha_z \cdot 10^6$	(3, 3)		0, 7		-0, 3		-1, 3				-3, 1					

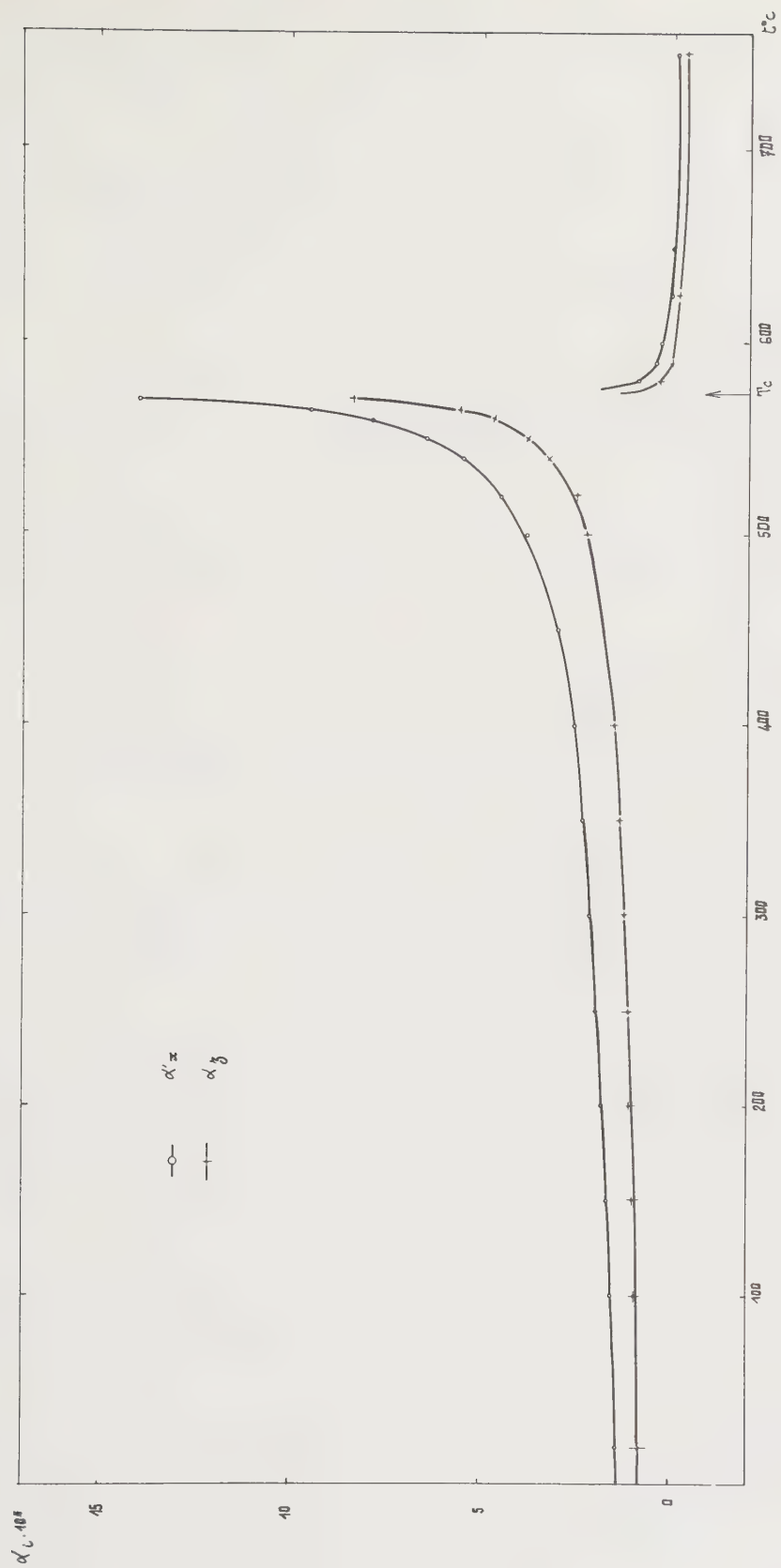


FIGURE 15 - Coefficients de dilatation du quartz.

Tableau VIII
Constantes élastiques s_{33} et s_{13}

$t^{\circ}\text{C}$	-180	-86,5	-64	-30	-2,5	19	111	229	285	356,5	440	472	498	511
$s_{33}, 10^{-14}$ c. g. s.	94,89	95,69	96,02	96,51	96,92	97,275	98,90	101,3	102,8	105,0	108,6	110,8	113,0	114,4
$s_{13}, 10^{-14}$ c. g. s.	-13,85	-13,86	-13,78	-13,70	-13,66	-13,47		-12,8	-11,95	-11,0	-9,23	-7,2	-5,05	-3,66
$t^{\circ}\text{C}$	517	524	535	551	561	569,5	573	577	580	583,5	592	620	668	
$s_{33}, 10^{-14}$ c. g. s.	115,0	116,0	117,8	122,3	126,1	134,1	160,7	110,8	109,3	107,95	106,4	105,1	104,4	
$s_{13}, 10^{-14}$ c. g. s.	-2,27	0	+3,49	+10,3	+18,3	+35,5		-32,2	-21,7	-23,5	-25,8	-27,9	-28,9	

b) Constantes élastiques

Les valeurs de s_{33} et s_{13} figurant au tableau VIII ont été obtenues à l'aide de cylindres dont l'axe est parallèle à Oz. Il est impossible d'exciter piézoélectriquement les modes longitudinaux de tels cylindres ; nous nous sommes servis de notre méthode d'ultrasons.

Des fréquences des deux premiers harmoniques f_1 et f_2 , nous tirons s_{33} et $-\frac{s_{13}}{s_{33}}$ par la méthode de calcul indiquée plus haut. D'un échantillon à l'autre les variations de s_{33} n'atteignent pas 10^{-3} en valeur relative, mais pour s_{13} elles atteignent $5 \cdot 10^{-2}$. Nous avons choisi pour notre étude en température deux échantillons donnant pour s_{13} une valeur très proche de la moyenne des valeurs s_{13} relatives à douze échantillons.

Nous verrons plus loin que nous avons la possibilité d'atteindre s_{13} par une autre méthode.

La quantité s_{13} , négative à la température de 20°C , s'annule vers 525°C . De 525°C jusqu'à 574°C elle a une valeur positive. Dans ce domaine, le module de Poisson $\sigma_z = -\frac{s_{13}}{s_{33}}$ est donc négatif, ce qui est inhabituel : une compression suivant Oz provoque une compression radiale suivant Ox et Oy. A 580° σ_z a de nouveau une valeur positive. Nous n'avons pas réussi à observer entre 574° et 580° de point où σ_z s'annule.

Pour atteindre σ_z ce sont les quantités $\Delta_{13} = 1 - \frac{f_2}{2f_1}$ que nous mesurons. La formule de Rayleigh (II-4) montre qu'elle dépend principalement de σ_z . Si la température du cylindre n'est pas uniforme, la quantité Δ_{13} ne s'annulera pas lorsque certaines parties de l'échantillon seront à la température exacte où s_{13} s'annule. Un tel manque d'homogénéité de la température de l'échantillon, désastreux pour la mesure de s_{13} au voisinage du point où il s'annule si $\frac{ds_{13}}{dT}$ est grand, agit moins sur la mesure de s_{33} .

La figure 16 donne les résultats relatifs à s_{33} . La figure 17 est relative à s_{13} . La fréquence fondamentale f_1 est voisine de $6 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ au voisinage de la température de transition T_c . Le maximum de s_{33} est très aigu. Si la température n'est pas homogène, on obtient pour s_{33} une espèce de moyenne entre les valeurs de s_{33} aux différents points de l'échantillon. Ainsi, plus parfaite sera l'homogénéité de température au voisinage de la température où s_{33} est maximum, plus élevée sera la valeur maximum observée de s_{33} . On a là un moyen de comparer la qualité de différentes expériences dans le domaine exact où la définition de la température est la plus difficile (anomalies de conductivité thermique et de chaleur spécifique).

Cette comparaison ne peut se faire que pour des échantillons d'égale longueur ; en effet, nous exposerons plus loin comment au voisinage immédiat de T_c , les valeurs mesurées de s_{33} , s_{13} , s_{12} et s_{11} dépendent de la fréquence utilisée. Mais la véritable valeur maximum de s_{33} nous reste inconnue (elle est peut-être infinie comme nous le discuterons dans la troisième partie). D'une expérience à l'autre nous retrouvons sensiblement les mêmes valeurs pour s_{33} et s_{13} même dans le domaine entourant immédiatement T_c .

Les valeurs numériques résolument négatives obtenues ainsi pour s_{13} dans le domaine (T_c , $T_c + 5^{\circ}$) étant difficiles à expliquer, nous avons soupçonné notre méthode de calcul des s_{13} d'être incorrecte au voisinage de T_c pour une raison qui nous échappe.

Aussi avons-nous mesuré s_{13} par une autre méthode :

Par 4 expériences successives menées avec des précautions particulières de mesures de T, nous avons mesuré les quantités $s_{11} + 2 s_{13} + s_{33} + s_{44}$ (à l'aide d'une lame 45°), s_{11} , s_{33} , s_{44} dans le domaine

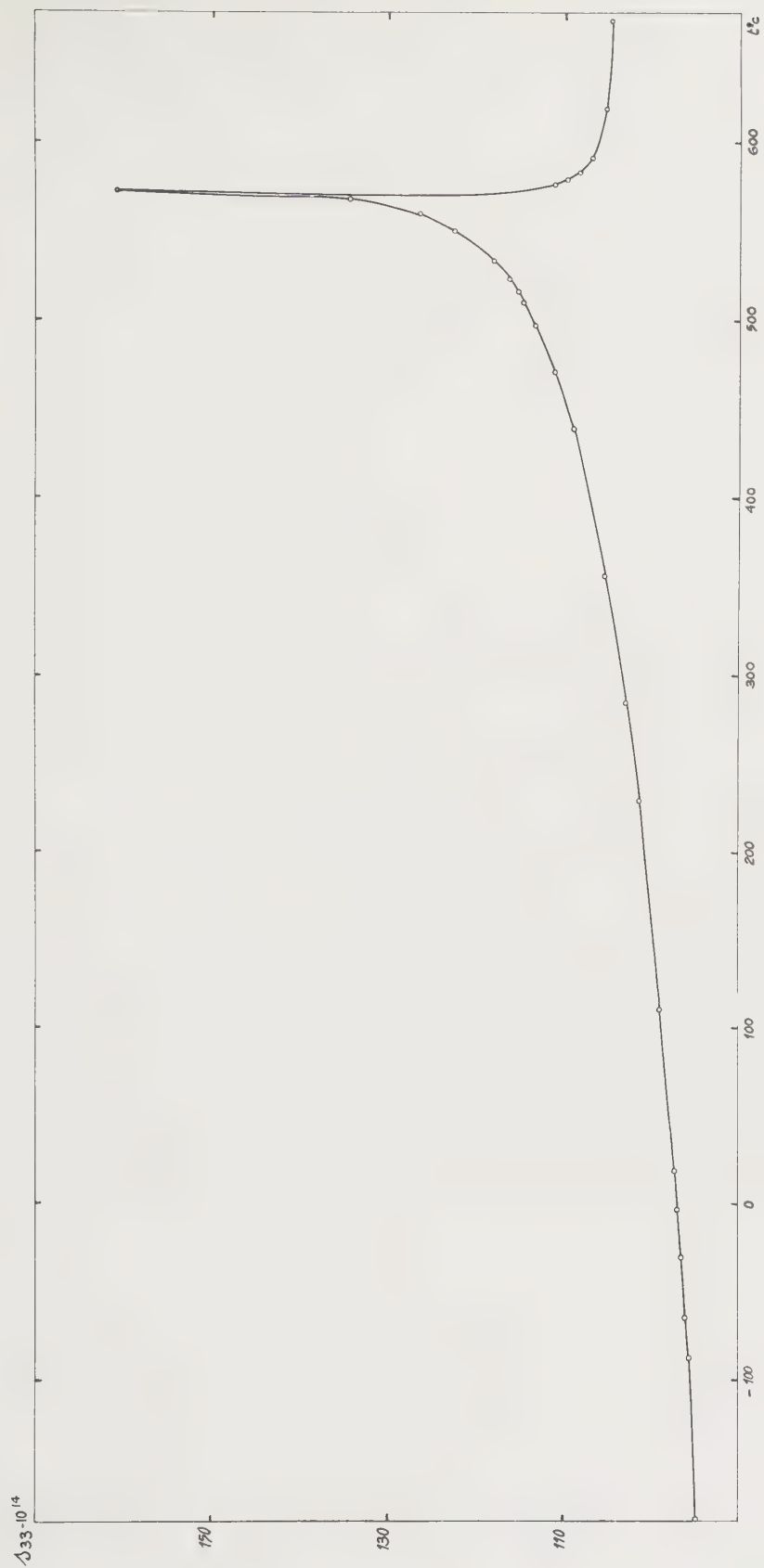


FIGURE 16 - Constante élastique adiabatique s_{33} .

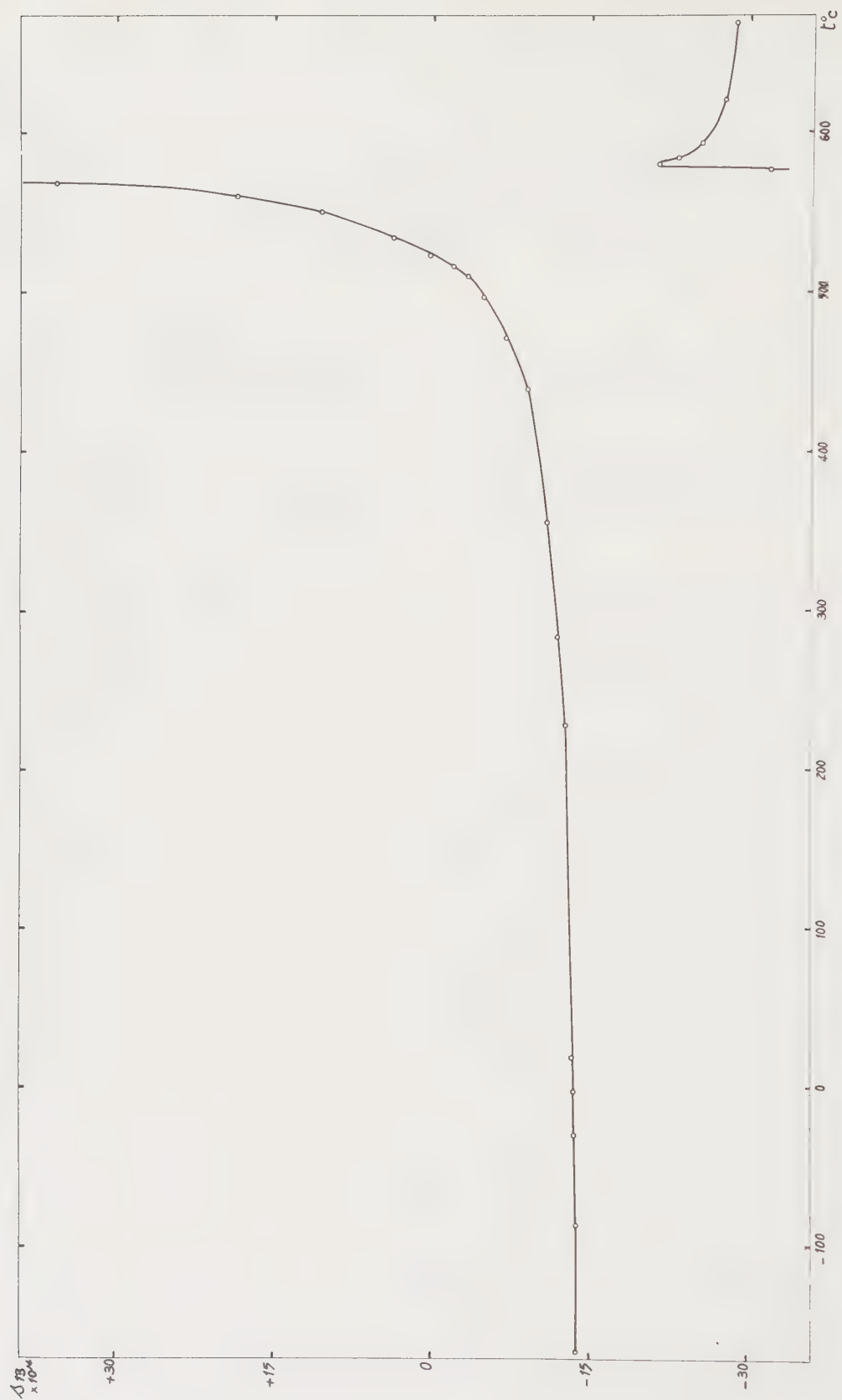


FIGURE 17 - Constante élastique adiabatique g

(T_c , $T_c + 5^\circ$). Ainsi, par différence atteint-on s_{13} . La figure 18 permet de comparer les résultats des deux méthodes. La valeur isotherme (s_{33})_T avait déjà été mesurée par Perrier et Mandrot (38) de 20°C à 992°C . Ces auteurs observaient la flexion de lames longues d'environ 10 cm, fixées en leurs extrémités, et chargées en leur milieu. s_{13} n'avait jamais été mesurée directement.

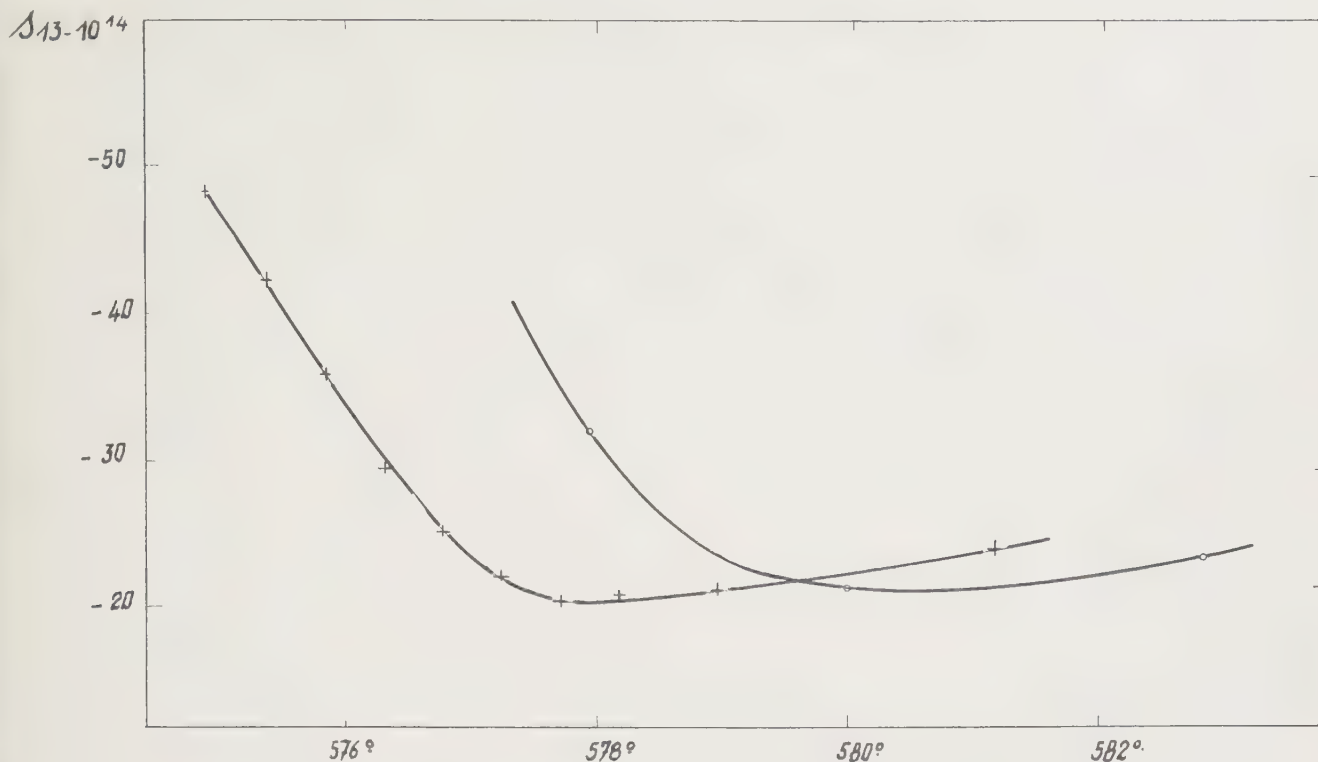


FIGURE 18 - Constante élastique s_{11} autour de $T_c + 5^\circ$ par la méthode ordinaire des harmoniques (—o—) et par la méthode indirecte des quatre lames (—x—)

La valeur de s_{11} a été mesurée depuis la température de l'hélium liquide jusqu'à 574°C à l'aide de "lames y" (voir équation II-25). Pour $T < T_c$ on peut exciter et détecter piézoélectriquement les résonances de telles lames. Pour $T > T_c$ nous avons eu recours à notre méthode d'ultra-sons appliquée à des cylindres d'axe Ox.

À la précision de nos mesures nous avons trouvé des valeurs s_{11} identiques dans tous les échantillons étudiés.

Le tableau IX et la figure 19 donnent ces résultats. Les figures 20 et 21 représentent des "agrandissements" dans deux domaines de température particuliers : celui où l'influence de la transformation commence à se faire sentir et celui qui entoure T_c ; dans cette dernière zone les valeurs s_{11} sont obtenues à une fréquence voisine de $8 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$. s_{11} a également été mesurée de 20° à 1100° par Perrier et Mandrot (38).

Tableau IX
Constante élastique s_{11}

$t^\circ\text{C}$	-269	-194	20	97	193,5	268	357	440	505	527	538	553
$s_{11} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	127,21	127,11	126,90	127,04	127,44	128,0	129,3	131,9	137,7	142,3	146,4	154,9
$t^\circ\text{C}$	565	571,5	574,5	578,5	580	585	591	602	631	703	776	
$s_{11} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	172,4	200,5	200,3	103,9	101,4	97,1	94,6	92,7	90,2	87,8	86,6	

Les valeurs de s_{12} du tableau X et de la figure 22 proviennent de deux types d'expériences :

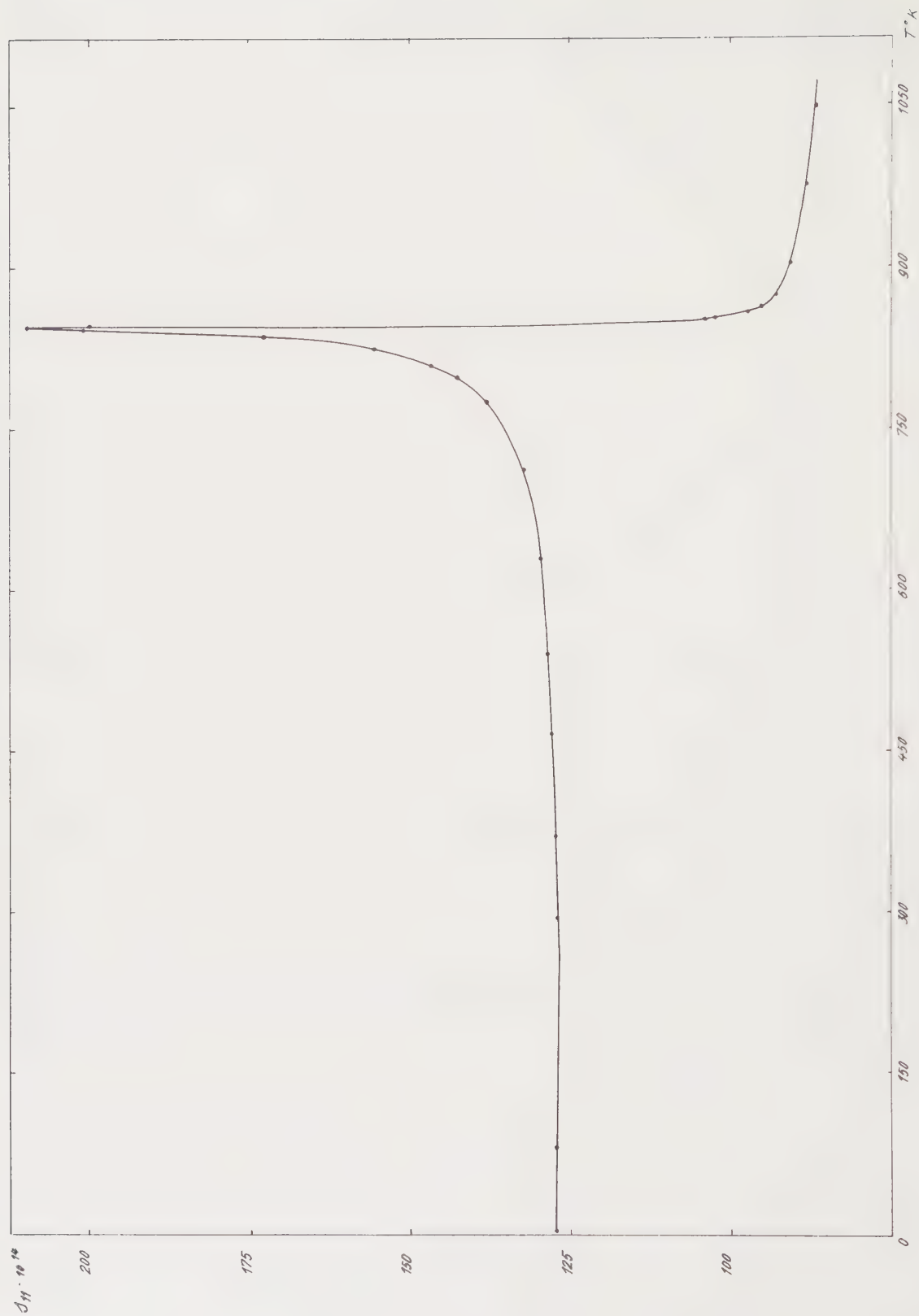


FIGURE 19 - Constante élastique adiabatique s

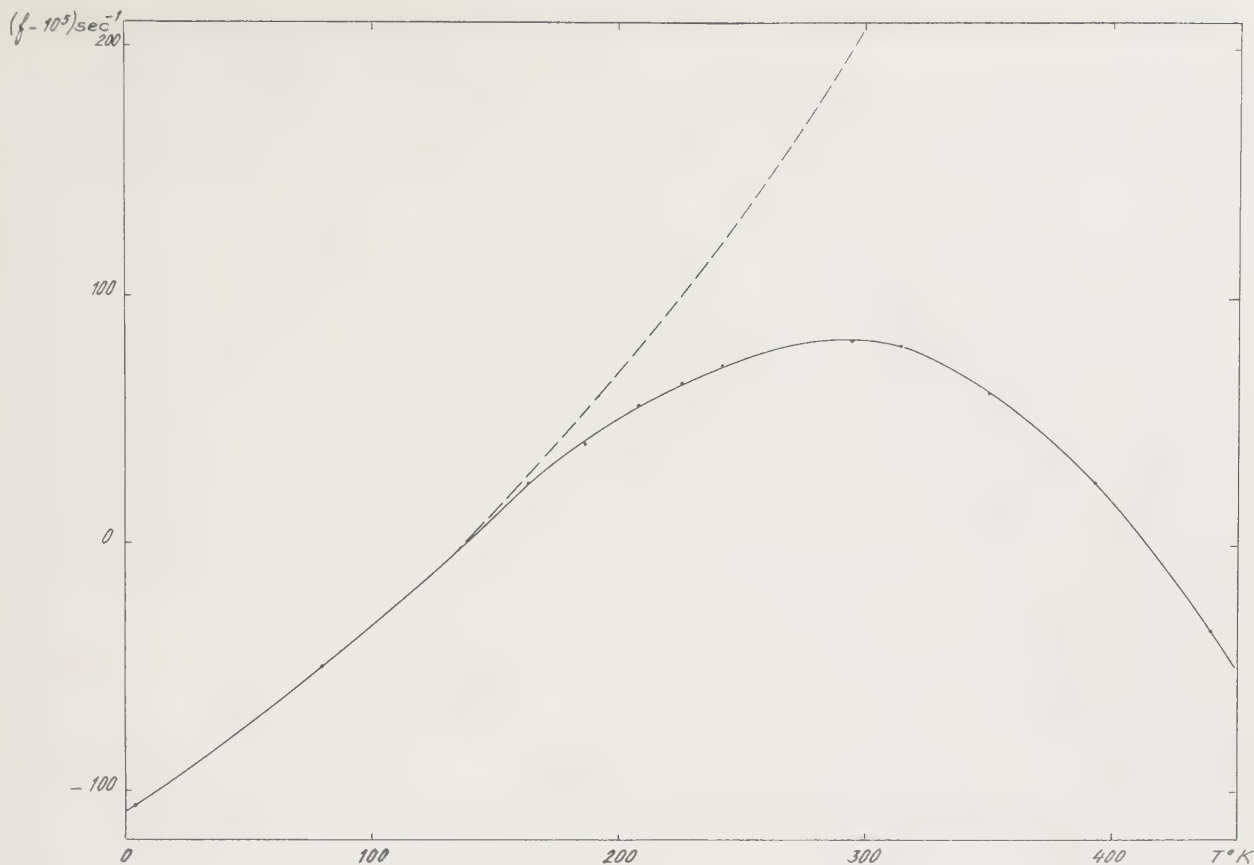


FIGURE 20 - Fréquence du mode fondamental longitudinal d'une lame Oy. En tirets figure la courbe normale de la phase α (calculée).

Tableau X
Constante élastique s_{12}

$t^{\circ}\text{C}$	-194	20	100	127	177	200	227	277	300	327	377	400	427
$s_{12} \cdot 10^{14}$ c. g. s.	-19,3	-16,05	-14,25	-13,6	-12,0	-11,25	-10,3	-8,25	-7,0	-5,5	-2,25	-0,1	+2,7
$t^{\circ}\text{C}$	477	500	527	547	557	567	578,5	581	585	591	600	625	
$s_{12} \cdot 10^{14}$ c. g. s.	+10,2	+15	+23,7	+34,5	+48	+70	+3,4	0	-3,3	-5,6	-7,2	-10,25	

a) Mesures de f_1 et f_2 d'une lame y et application de la formule de Rayleigh II-6 ; les dimensions choisies étaient $d_y = 50$ mm, $d_x = 10$ mm et $d_z = 2$ mm : ainsi on avait $d_x > d_z$ pour minimiser l'influence de s_{13} et s_{14} . Les quantités $f_1 - f_{2/2}$ sont de l'ordre de 50 sec^{-1} .

b) Utilisation de la formule II-1 reliant s_{11} , s_{12} , s_{14} , s_{44} et c_{66} , après mesure dans des expériences successives des quantités s_{11} , s_{14} , s_{44} et c_{66} .

Aucune de ces deux méthodes n'est vraiment satisfaisante. Les quantités $f_1 - \frac{f_2}{2}$ diffèrent d'un échantillon à l'autre, ce qui rend la première imprécise. Dans la deuxième qui nous paraît préférable, on a pourtant du mal, particulièrement au voisinage de T_c à superposer correctement les échelles de température des quatre expériences qui permettent à l'aide de cinq échantillons (la mesure de s_{14} demande deux lames) d'atteindre s_{11} , s_{14} , s_{44} et c_{66} . En effet ces quatre expériences ne peuvent être effectuées sur des échantillons de même forme. De plus, ce n'est pas sans répugnance que nous introduisons le loup c_{66} dans notre bergerie de s_{ij} .

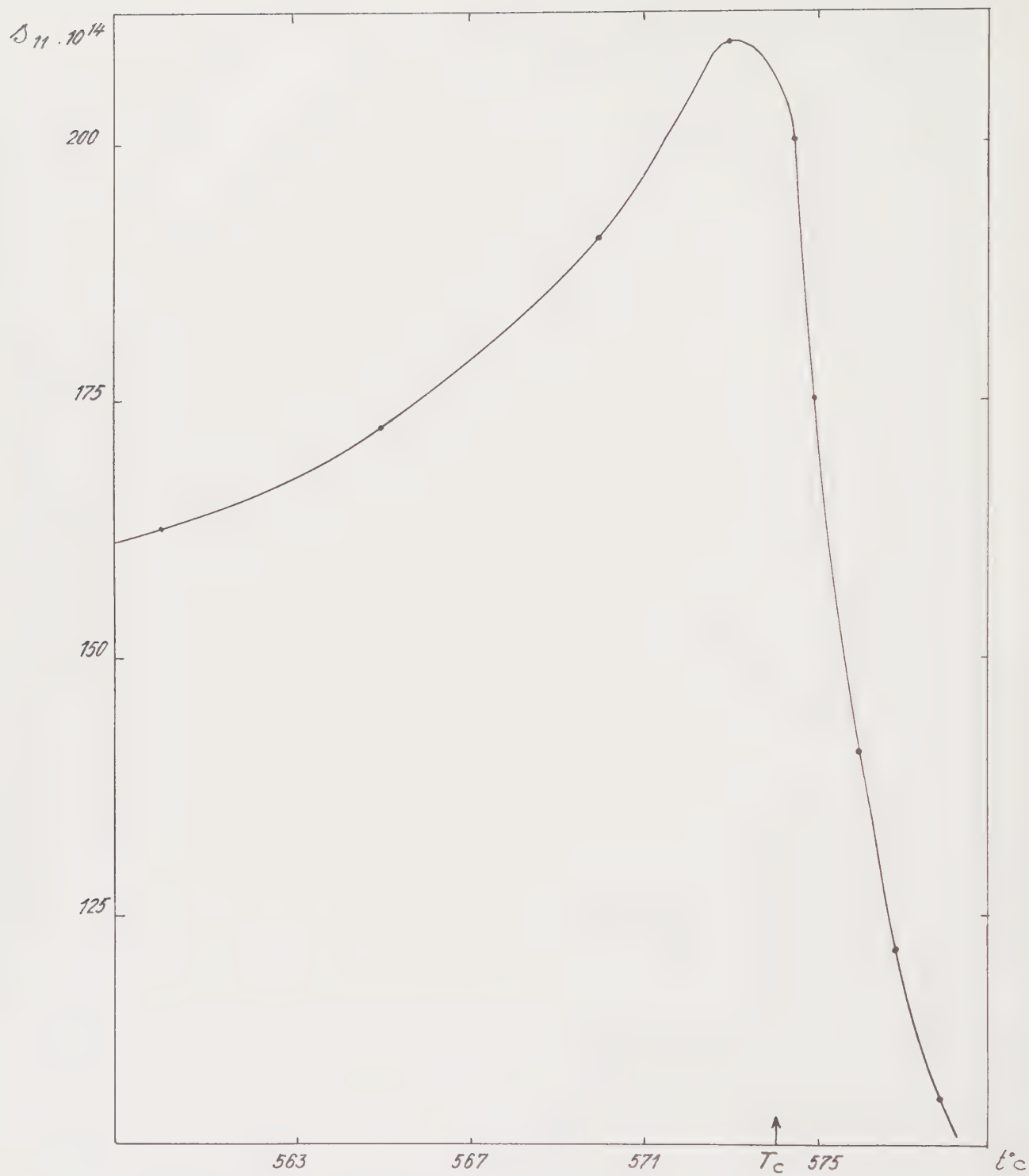


FIGURE 21 - Constante élastique adiabatique s_{11} au voisinage de T_c .

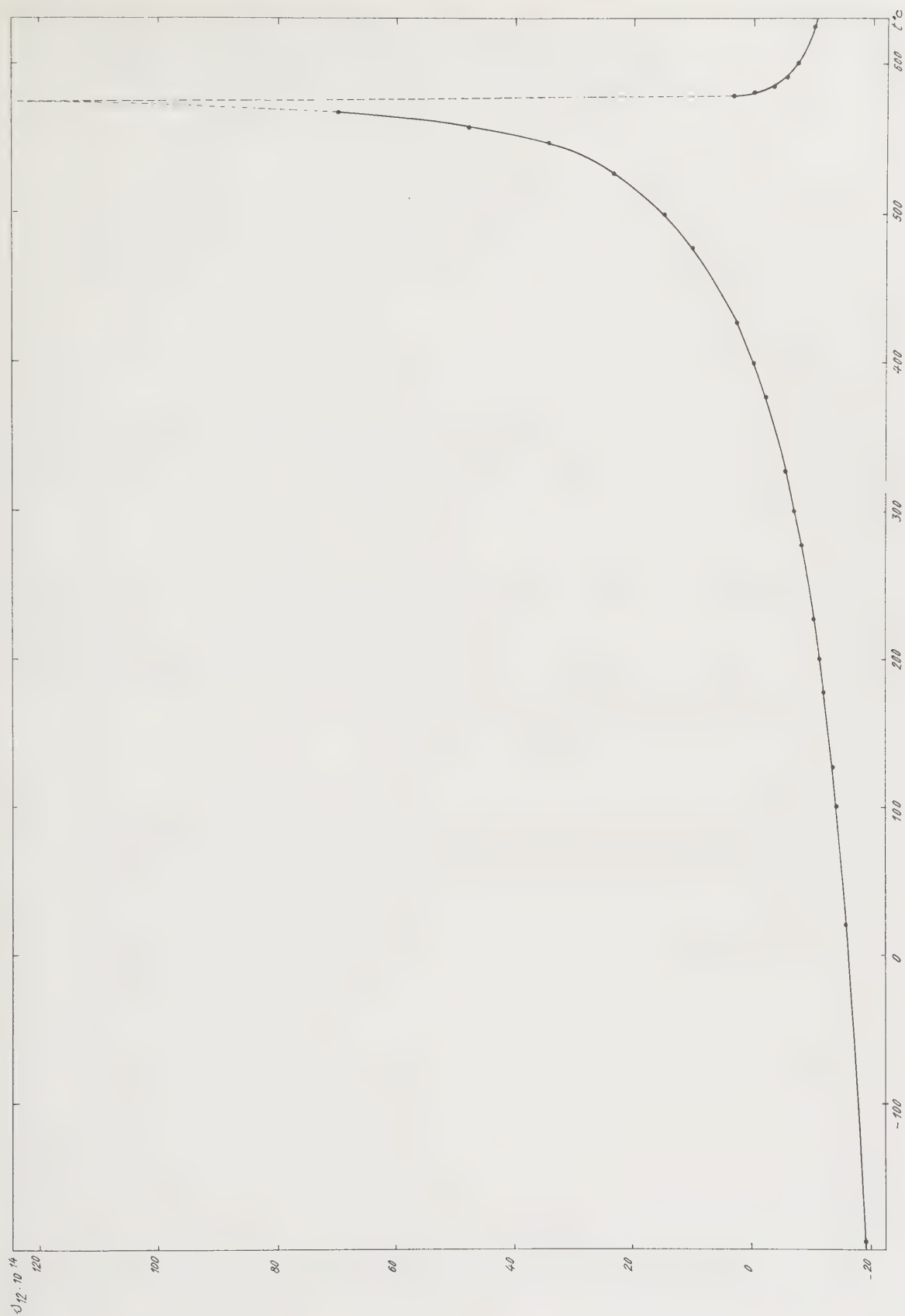


FIGURE 22 - Constante élastique adiabatique s_{17} .

Les valeurs de s_{14} sont obtenues par des mesures simultanées au cours d'une même expérience sur une paire de lames "+45°" et "-45°" et on applique les formules II-25. Pour ces mesures, des lames absolument exemptes de "macles électriques" sont nécessaires ; nous nous expliquerons là-dessus à propos des mesures de d_{11} . Excitation et détection des vibrations se font piézoélectriquement même au-dessus de T_c , car d_{14} ne s'annule pas comme d_{11} . Au-dessous de T_c on obtient ainsi d'une part s_{14} (tableau XI, figure 23), d'autre part la quantité $S = s_{11} + 2 s_{13} + s_{33} + s_{44}$.

Tableau XI
Constante élastique s_{14}

$t^{\circ}\text{C}$	-194	20	100	194	315	392	496	520	540	551	563,5	566
$s_{14} \cdot 10^{14}$ c. g. s.	43,88	44,67	45,23	45,77	46,37	46,14	43,7	42,4	39,7	37,7	34,1	33,0
$t^{\circ}\text{C}$	568	570,2	572,7		574							
$s_{14} \cdot 10^{14}$ c. g. s.	32,0	30,7	27,2		0							

Perrier et Mandrot, à l'aide d'une paire de lame +50° -50°, ont déjà montré en 1923 que s_{14} s'annulait au voisinage de T_c , ce qui prouve d'après la théorie de Voigt que l'axe optique Oz de ternaire devient sénnaire. Les valeurs de s_{44} peuvent être obtenues à l'aide de ces quantités S par soustraction des s_{11} , $2 s_{13}$ et s_{33} mesurées par ailleurs, ou bien à partir de c_{44} , s_{14} , s_{66} , en phase α (équation II-1) et de c_{44} seul en phase β .

On peut aussi obtenir directement s_{44} par la méthode classique "du barreau composite" que nous allons décrire.

s_{44} est la seule constante qui intervient dans les fréquences de vibration "en torsion" d'un cylindre d'axe Oz de forme suffisamment allongée. Il est impossible d'exciter piézoélectriquement les vibrations de torsion d'un cylindre Oz, mais Giebe et Scheibe (39) ont montré qu'il est possible, à l'aide de quatre électrodes de tordre un cylindre Ox. Au cours d'une première expérience on mesure f_x fréquence fondamentale de torsion du cylindre Ox, en fonction de la température T. La deuxième expérience consiste à mesurer, en fonction de T aussi, une fréquence de résonance f_c du barreau composite obtenu par collage bout à bout des deux cylindres Ox et Oz. f_c doit satisfaire (27) à l'équation :

$$f_x \operatorname{tg} \pi \frac{f_c}{f_x} + f_z \operatorname{tg} \pi \frac{f_c}{f_z} = 0 \quad (\text{II-30})$$

où f_z est la fréquence fondamentale de torsion du cylindre Oz. Ainsi, à l'aide de f_c et f_x , on atteint f_z qui donne s_{44} à l'aide de l'équation II-2. Cette méthode est applicable jusqu'à 250°C. Au-delà de cette température les tensions résultant de la différence des dilatations α_x et α_z détruisent le collage.

Les valeurs ainsi trouvées pour s_{44} coïncident à mieux que 10^{-3} avec celles qu'on tire de l'autre méthode.

Les résultats de nos expériences constituent le tableau XII illustré par la figure 24 sur laquelle est également portée la courbe s_{66} .

Tableau XII
Constante élastique s_{44}

$t^{\circ}\text{C}$	-194	20	100	194	315	392	496	540	551	562,5	567,5	574	599	637	704
$s_{44} \cdot 10^{14}$ c. g. s.	194,5	200,7	204,5	210,3	220,3	229,0	243,3	252,4	255,2	263,9	271,9	281,5	279,1	275,8	269,4

Ainsi, tant bien que mal, nous avons obtenu des valeurs numériques pour les six s_{ij} du quartz dans de grands domaines de température.

Les anomalies associées à la transformation α - β donnent au quartz, dans le voisinage immédiat de T_c , des propriétés élastiques inhabituelles : les modules de Poisson, de grande valeur absolue, sont négatifs ; d'autre part, la valeur de s_{11} dépassant s_{66} , on a pour une direction de propagation Ox par exemple une vitesse des ondes longitudinales inférieure à celle des ondes transversales associées à des déplacements suivant Oy (une onde transversale est caractérisée par deux directions : propagation et déplacement).

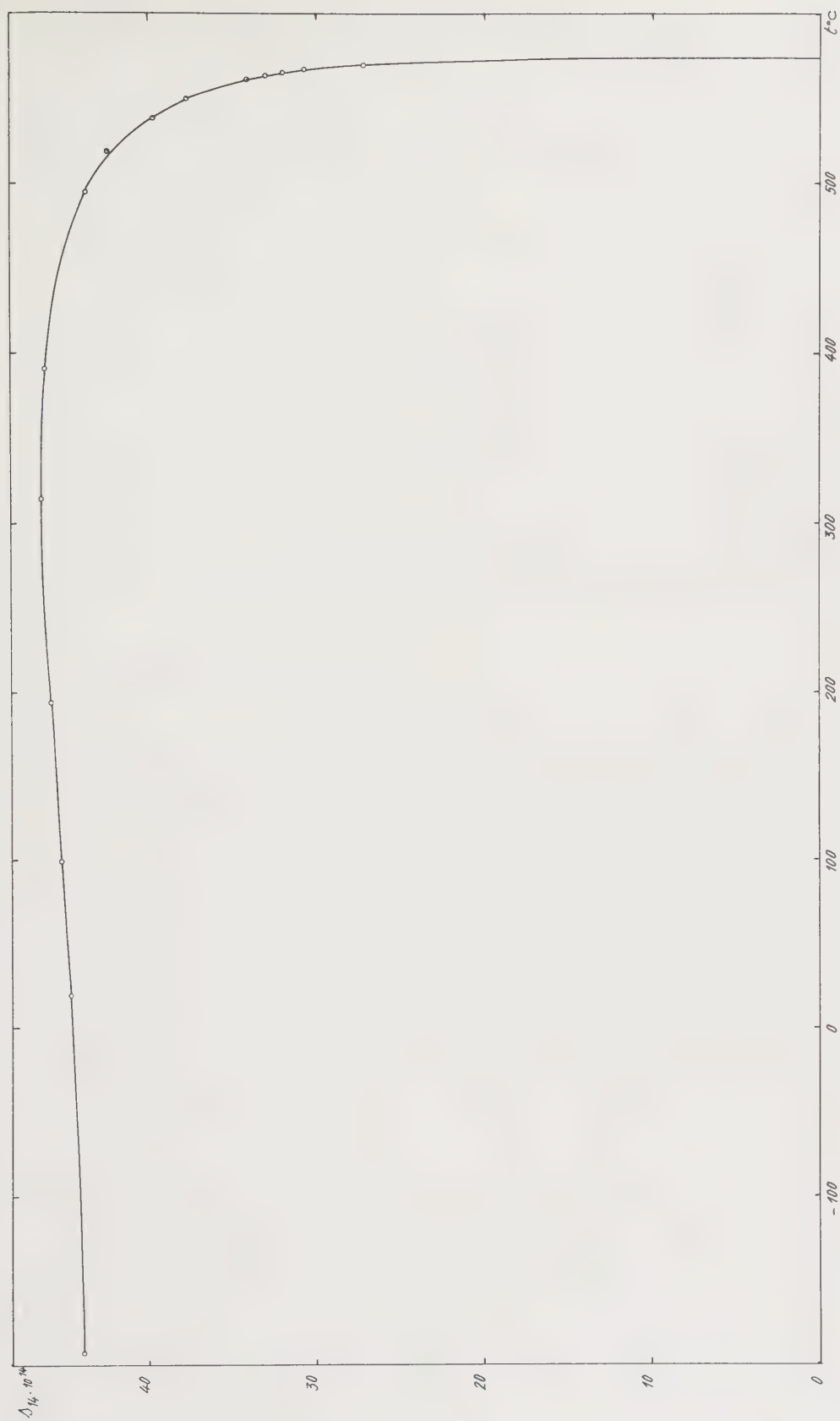


FIGURE 23 - Constante élastique s_{11} .

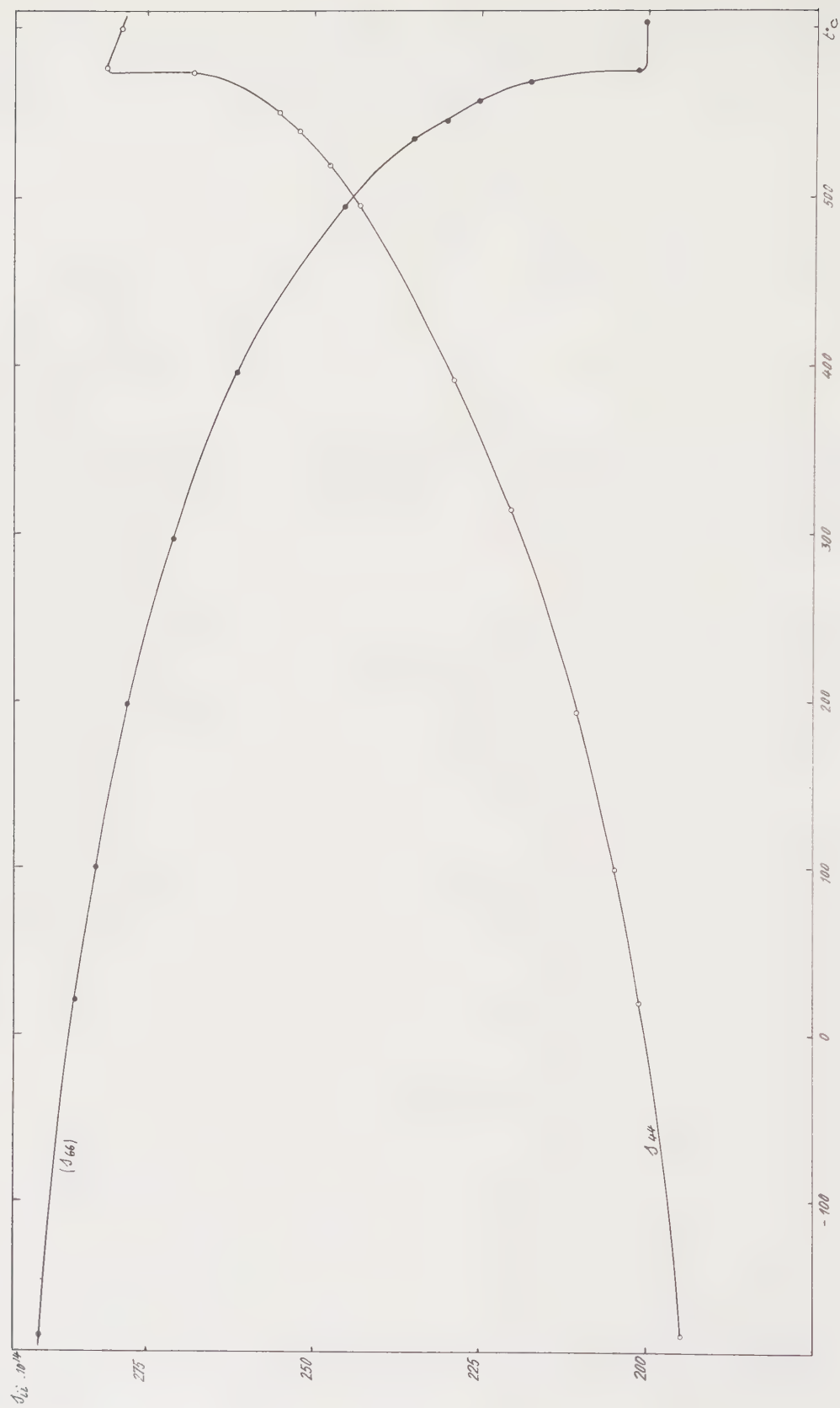


FIGURE 24 - Constante élastique s_{44} et s_{66}

Dans tout le domaine expérimental de température y compris le voisinage immédiat de T_c , les résonances fondamentales de tous les modes étudiés ont pu être observées.

D'un échantillon à l'autre on retrouve à mieux que 10^{-3} près, les mêmes valeurs pour s_{33} , s_{11} , s_{14} et s_{44} . La moins bonne reproductibilité d'un échantillon à l'autre des différences entre harmoniques successifs qui mènent à s_{13} et s_{12} provient peut-être des contraintes superficielles créées par le travail mécanique que subissent les quartz au moment de leur coupe. D'après ce qu'on sait du fluage du quartz, c'est par des recuits à des températures supérieures à 1200°C qu'on pourrait espérer supprimer ces contraintes. Nous n'avons pas exécuté de tels recuits pour ne pas créer dans nos quartz de "macles électriques" (voir le paragraphe suivant).

D'autres auteurs avaient déjà mesuré ces constantes élastiques en fonction de T . Ce sont notamment :

Atanasoff (33) et al.	c_{11} , c_{66} , c_{44} et c_{14} entre 0 et 600°C ($f \simeq 10^7 \text{ s}^{-1}$)
Zoubov (40) et al.	c_{11} , c_{33} , c_{44} , c_{66} entre 578 et 630°C ($f \simeq 10^7 \text{ s}^{-1}$)
Kammer et al. (60)	c_{11} , c_{33} , c_{44} , c_{66} et c_{13} entre 580° et 800°C .
Perrier et de Mandrot	s_{11} , s_{33} , s_{14} et une fonction de s_{11} , s_{33} , s_{44} , s_{13} entre 20 et 1000°C (mesures statiques).

Nous aurions pu à l'aide de ces résultats et de formules du type II-1 calculer les six s_{ij} de 20 à 800°C sans faire aucun travail expérimental. Mais certaines de nos expériences nous ont permis d'étudier avec plus de soin les phénomènes au voisinage de T_c . La mesure simultanée de plusieurs grandeurs sur un même échantillon nous a permis d'ajuster avec précision les échelles de température de nos différentes courbes.

Définition expérimentale de la température T_c

Nous avons essayé d'établir que d_{11} et s_{14} disparaissent exactement à la température de discontinuité du volume.

Voici, par exemple, comment nous avons opéré à propos de d_{11} . C'est sur une même lame Oy que nous avons mesuré dilatation et constante piézoélectrique ; la tige du dilatomètre qui, en position de fonctionnement, se trouve coincée entre le poussoir du comparateur et la lame, empêche d'exciter dans celle-ci les vibrations longitudinales qui permettent la mesure de d_{11} . Mais les vibrations en cisaillement d'épaisseur, qu'on peut exciter à l'aide de d_{14} , ne sont pas gênées par le contact de la tige.

Aussi, au cours d'une première expérience où la tige est débrayée, mesure-t-on, avec un rythme de chauffe extrêmement lent, d_{11} en fonction de la fréquence de cisaillement. Ensuite, dans une deuxième expérience, au cours de laquelle la tige est embrayée, on mesure avec la même lame, le même boîtier, le même rythme de chauffe, la dilatation en fonction de la fréquence de cisaillement.

Nous avons ainsi établi que la température de disparition brusque de d_{11} était égale à mieux que $0,1^\circ\text{C}$ près à la température de discontinuité du volume.

Des mesures simultanées du même genre nous ont montré que les températures de disparition de s_{14} et d_{11} étaient égales à mieux que $0,3^\circ\text{C}$ près. C'est cette valeur commune que nous appelons T_c .

D'après nos expériences $T_c = 574^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$; cette dernière incertitude provient principalement des difficultés qu'il y a à étalonner, de façon absolue, un thermocouple.

Pour mesurer T_c à l'aide de ce thermocouple, nous avons placé quelques grains de quartz dans un récipient de cuivre épais rempli de graphite en poudre dans lequel plongeait le thermocouple. Celui-ci et le boîtier lui-même constituaient ainsi les deux électrodes d'un microphone dans lequel la température était très homogène. Le courant de ce microphone, convenablement amplifié, excitait un haut-parleur. Lorsque le boîtier atteint T_c , la brusque dilatation des grains de quartz fait quelque peu bouger les grains de graphite adjacents, ce qui se traduit par du bruit dans le haut-parleur. On mesure à ce moment-là T_c . Cette méthode s'applique à tous les changements de phase. Nous nous sommes assurés par ailleurs, à l'aide d'une expérience statique de flexion que le maximum de la constante s_{11}^T isotherme était observé à T_c .

Mais la constante s_{11} que nous mesurons de façon adiabatique, par vibration, a son maximum pour $T \simeq T_c - 1^\circ$.

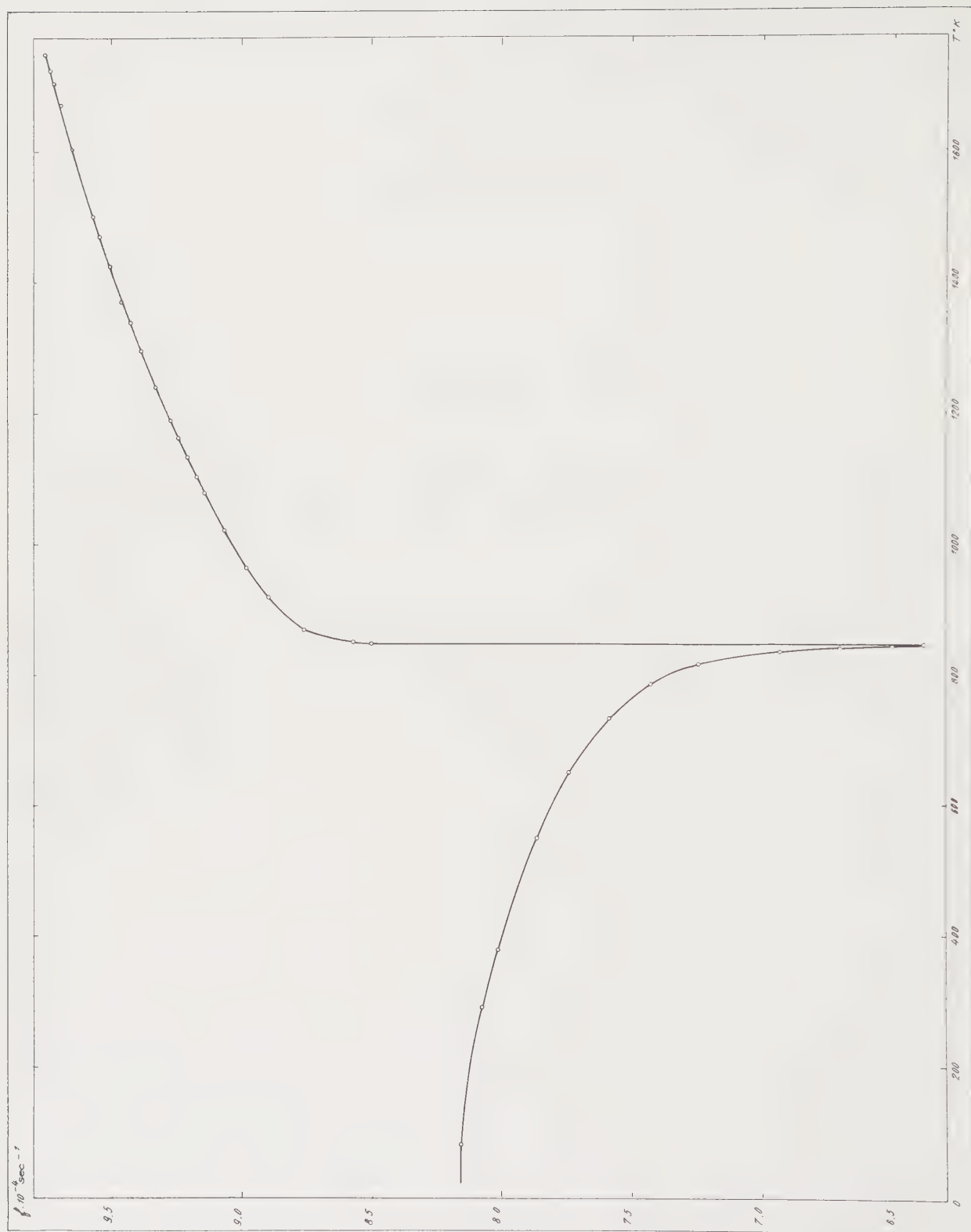


FIGURE 25 - Fréquence du mode fondamental longitudinal d'une lame "45" de longueur 34,39 mm à 20°C.

Expérience à très haute température.

L'existence en phase β de la constante piézoélectrique d_{14} permet une détection facile des résonances longitudinales d'une lame 45°. La figure 25 montre l'évolution de la fréquence fondamentale d'une telle lame (longueur 34,39 mm à 20°C) en fonction de la température jusqu'à 1500°C.

Après cette expérience, l'échantillon, poli au départ, était couvert d'écailles de cristobalite. A partir de 1470°C, la cristobalite est la forme stable thermodynamiquement ; sa densité 2,2 g cm⁻³ est nettement plus faible que celle du quartz ; la transformation quartz-cristobalite ne se produit que lentement à partir de la surface qui se couvre de stries parallèles à Ox et Oy. Une petite discontinuité semble exister à 875°C dans la pente de la courbe expérimentale.

$$\text{De } 800^{\circ}\text{C à } 875^{\circ}\text{C on a } \frac{1}{f} \frac{df}{dT} = +1,33.10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$\text{De } 875^{\circ}\text{C à } 975^{\circ}\text{C on a } \frac{1}{f} \frac{df}{dT} = +1,20.10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

Une autre expérience sur un deuxième échantillon nous a donné l'impression que cette discontinuité existait réellement ; mais elle est trop petite pour que nous en soyons sûrs.

C'est précisément au voisinage de 875°C que le quartz cesse d'être la forme stable au profit de la tridymite ; mais la transformation a la réputation (10) de ne s'accomplir avec une vitesse appréciable qu'en présence d'un "flux" solvant.

Des expériences d'irradiation de solides aux neutrons rapides (41) nous ont montré que la dérivée en température des constantes élastiques subissait des variations relatives déjà très importantes pour des modifications du réseau à peine décelables par d'autres moyens ; c'est ainsi que dans le cas du silicium la quantité $\left(\frac{1}{s_{11}} \frac{ds_{11}}{dT} \right)_{20^{\circ}\text{C}}$ est réduite d'un facteur 2 par rapport à l'échantillon non irradié alors que la variation relative de s_{11} n'atteint pas encore 10^{-2} .

Il est donc possible que la discontinuité que nous croyons observer soit liée à une très faible modification du réseau au passage du point de température où la forme β devient instable.

Influence de la pression sur les constantes élastiques

Des expériences sur l'influence de la pression sur les c_{ij} ont été faites par Bridgman (12) (mesures statiques) et Susse (42) (mesures dynamiques). Ces deux auteurs ont opéré au voisinage de 25°C.

Le tableau XIII résume leurs expériences et permet de comparer entre elles les quantités du type :

$$\frac{dc_{ij}}{dT} \text{ et } \frac{\partial c_{ij}}{\partial \log v} \cdot \frac{dv}{dT} = \frac{\partial c_{ij}}{\partial p} \cdot \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

Tableau XIII

Comparaison de l'influence de T et de p sur les c_{ij} du quartz à 20°C

	κ_T	C_{66}	C_{44}	C_{14}
$\frac{\partial (\log c_{ij})}{\partial p} \cdot 10^{12}$	-17,5	-6,9	+4,9	-9
$\frac{\partial (\log c_{ij})}{\partial (\log v)}$	+6,6	+2,56	-1,81	3,4
$\frac{\partial (\log c_{ij})}{\partial (\log v)} \frac{dv}{dT} \cdot 10^6$	+238	+94	-65	+122
$\frac{d(\log c_{ij})}{dT} \cdot 10^6$	+300	+164	-166	+90

Cette comparaison, dont nous avons montré l'intérêt dans la première partie de ce travail, ne permet pas dans le cas du quartz de tirer des conclusions précises. En effet, aussi bien dans les expériences en p qu'en T, les allongements relatifs Δl_x sont différents des Δl_z , et les quotients $\frac{\Delta l_z}{\Delta l_x}$ ne sont pas les mêmes dans les deux types d'expériences.

Le quotient $\frac{\kappa_T}{\alpha}$ vaut environ 7,4.10⁻⁸°C.cm² dyne⁻¹ à 20°C. Cela signifie par exemple qu'une pression

de 10^8 c. g. s. (environ 102 kg cm^{-2}) produit la même variation de volume qu'un abaissement de température de $7,4^\circ\text{C}$. Mais dans le cas d'une compression $\frac{\Delta l_z}{\Delta l_x} = 0,73$ tandis que dans l'expérience thermique $\frac{\Delta l_z}{\Delta l_x} = 0,55$.

c) Phénomènes d'amortissement interne et de dispersion

Au cours de toutes les expériences de vibration que nous avons faites pour déterminer les s_{ij} , nous avons observé un grand nombre de phénomènes d'amortissement.

C'est ainsi par exemple que le coefficient Q de résonance de cylindres Ox ou Oy assez épais $\left(\frac{r}{l} = \frac{1}{6}\right)$ tombe à 800 au voisinage de 400°C , mais ce phénomène ne se produit pas pour des cylindres très minces $\left(\frac{r}{l} = \frac{1}{30}\right)$ et ne peut donc être simplement relié aux compressions suivant Ox ou Oy .

Nous n'avons d'explication vraisemblable à présenter que dans deux cas.

1) Phénomènes associés à la transition $\alpha - \beta$

Au voisinage immédiat de T_c , toutes les vibrations associées à des compressions sont fortement amorties. Pour mesurer cet effet nous nous sommes servis d'une "lame 45° ". En effet, la capacité γ du circuit équivalent d'une telle lame (figure 11, équation II-24) dépend de $d_{11} + d_{14}$ et ne varie pas trop brusquement au voisinage de T_c .

Le tableau XIV donne les résultats expérimentaux relatifs à des fréquences voisines de 10^5 s^{-1} . Au-dessus de T_c , la quantité $1/Q$ reprend très brusquement une valeur de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$.

Tableau XIV
Amortissement dans une "lame 45° " au voisinage de T_c

$t^\circ\text{C}$	$T_c - 0,7$	$T_c - 1,5$	$T_c - 2,3$	$T_c - 3$	$T_c - 5$
$1/Q$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$

Si on suppose exacte l'équation (II-55), τ est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ à 570°C . Dans le même domaine de température, on constate que la fréquence f_2 de l'harmonique 2, passe franchement au-dessus du double de f_1 malgré l'existence des modules de Poisson importants. Tout se passe comme si la vitesse du son était une fonction croissante de la fréquence.

C'est pour les directions de propagation situées dans le plan xOy que cet effet est le plus net. Le tableau XV relatif à une lame Oy de dimensions $50 \times 5 \times 2 \text{ mm}$ résume nos résultats ; les fréquences fondamentales sont de l'ordre de $4,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Tableau XV
Dépendance de la constante élastique s_{11} envers la fréquence

$t^\circ\text{C}$	$T_c - 1^\circ$	$T_c - 1,7$	$T_c - 2,7$	$T_c - 3,4$	$T_c - 6,4$
$\frac{s_{11}(\omega) - s_{11}(2\omega)}{s_{11}(\omega)}$	$23 \cdot 10^{-3}$	$14,9 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Les formules (II-55) et (II-56) ne sont certainement pas simultanément valables pour ces phénomènes. En effet, $\frac{1}{Q}$ devrait dépendre principalement de $\omega\tau$, et $\frac{s_{11}(\omega) - s_{11}(2\omega)}{s_{11}(\omega)}$ de $3\omega^2\tau^2$. Le phénomène de dispersion ne devrait pas être observable par des méthodes de résonance. Il est néanmoins raisonnable de supposer que ces effets se produisent parce que le temps de relaxation τ_ξ que nous avons défini dans la première partie augmente de plusieurs ordres de grandeur au voisinage de T_c , donnant ainsi à la quantité $\omega\tau_\xi$ une valeur moins éloignée de l'unité.

Des mesures de température exceptionnellement précises seront nécessaires à leur étude car les quantités $s_{ij} - s_i$ et τ_ξ semblent varier très rapidement près de T_c . Il est d'autre part difficile d'explorer un grand domaine de fréquences. Même sur une lame très étroite, les harmoniques d'ordre élevé sont perturbés par les effets des modules de Poisson très grands à ces températures et ces effets mas-

quent le phénomène à étudier. Inversement, toutes les méthodes que nous avons exposées pour le calcul de ces modules à partir de comparaisons des fréquences f_1 , f_2 , f_3 , etc. sont inapplicables en présence de ce type de dispersion.

L'étude des vibrations de plaques minces doit permettre d'explorer le domaine des fréquences de 10^7 s^{-1} ; c'est alors une constante du type c_{ij} qu'on observe et il faut une bonne connaissance de c_{12} et c_{13} pour calculer les pressions associées à la vibration.

Au voisinage de T_c , la dispersion est suffisamment importante pour que la vitesse de groupe soit nettement différente de la vitesse de phase. Le quartz donne ainsi la possibilité d'aborder expérimentalement le problème difficile à résoudre théoriquement (43) du calcul de la différence entre ces deux vitesses en présence d'absorption.

2) Amortissement de conductivité -

Au cours des études des lames 45° jusqu'à 1500°C , nous avons observé sur tous les échantillons une forte absorption entre 1230°C et 1330°C . Cette bande d'absorption étant unique dans l'intervalle (T_c , 1500°C), il est très vraisemblable qu'elle soit due au court-circuit des charges piézoélectriques par la conductivité propre du quartz. Considérons (figure 11) le schéma équivalent du quartz complété par une résistance R . Si la résonance du quartz est excitée mécaniquement, une part de l'énergie de vibration est dissipée dans R sous forme électrique, ce qui se traduit par de l'amortissement.

Dans les cas extrêmes $R = \infty$ (quartz parfaitement isolant) et $R = 0$ (court-circuit total), les charges piézoélectriques ne fournissent aucune énergie de Joule à la résistance. L'amortissement apparaît quand le produit ωRC approche de l'unité. Dans les conditions de nos expériences, le dispositif n'apportait de contribution notable ni à R ni à C et on avait :

$$RC = \frac{\rho_x \epsilon_x}{4\pi} \quad (\text{II-31})$$

où ρ_x désigne la résistivité du quartz et ϵ_x sa constante diélectrique.

Le maximum d'absorption situé aux environs de 1280°C a lieu quand

$$\omega RC = \frac{\omega \rho_x \epsilon_x}{4\pi} = 1 \quad (\text{II-32})$$

Il reste donc à vérifier qu'à 1280°C , la résistivité du quartz dans la direction ox est voisine de $4,10 \text{ ohm}^6 \text{ cm}$

d) Conductivité électrique

Nous avons seulement étudié la conductivité σ_x dans la direction ox . La figure 26 donne l'allure de la courbe. Des phénomènes de polarisation rendent les mesures difficiles.

Nos expériences, assez superficielles, ont été faites pourtant en courant continu. A température et tension appliquée constantes, le courant décroît dans le temps. C'est pourquoi nous ne pouvons présenter de résultats quantitatifs précis. Pourtant quelques faits nous paraissent sûrs :

Au voisinage de T_c , σ_x est de l'ordre de $10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A la température T_c , σ_x subit une discontinuité $\Delta\sigma_x$ telle - $\frac{\Delta\sigma_x}{\sigma_x} \simeq \frac{1}{4}$. De part et d'autre de T_c , σ_x est une fonction croissante de T .

Cette discontinuité de σ_x facile à mettre en évidence est un phénomène très utile dans l'étude de l'influence de la pression sur la température T_c .

e) Chaleur spécifique

Beaucoup d'auteurs ont travaillé à préciser la courbe de chaleur spécifique du quartz et des autres formes solides de SiO_2 , depuis 4°K jusqu'à 1970°K .

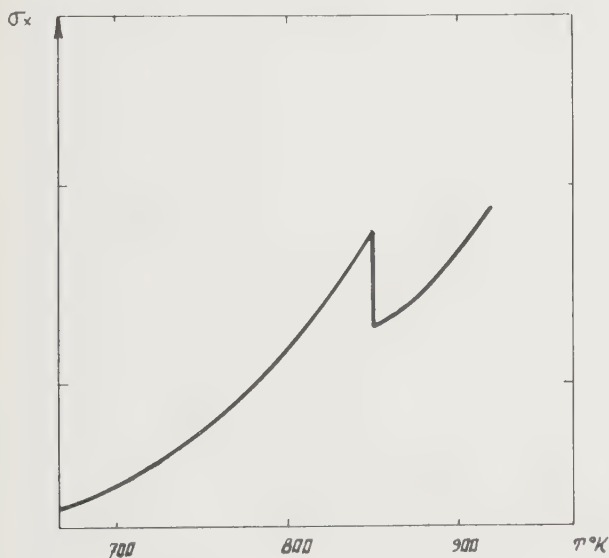


FIGURE 26 - Conductivité électrique du quartz dans la direction Ox au voisinage de T_c (unités arbitraires).

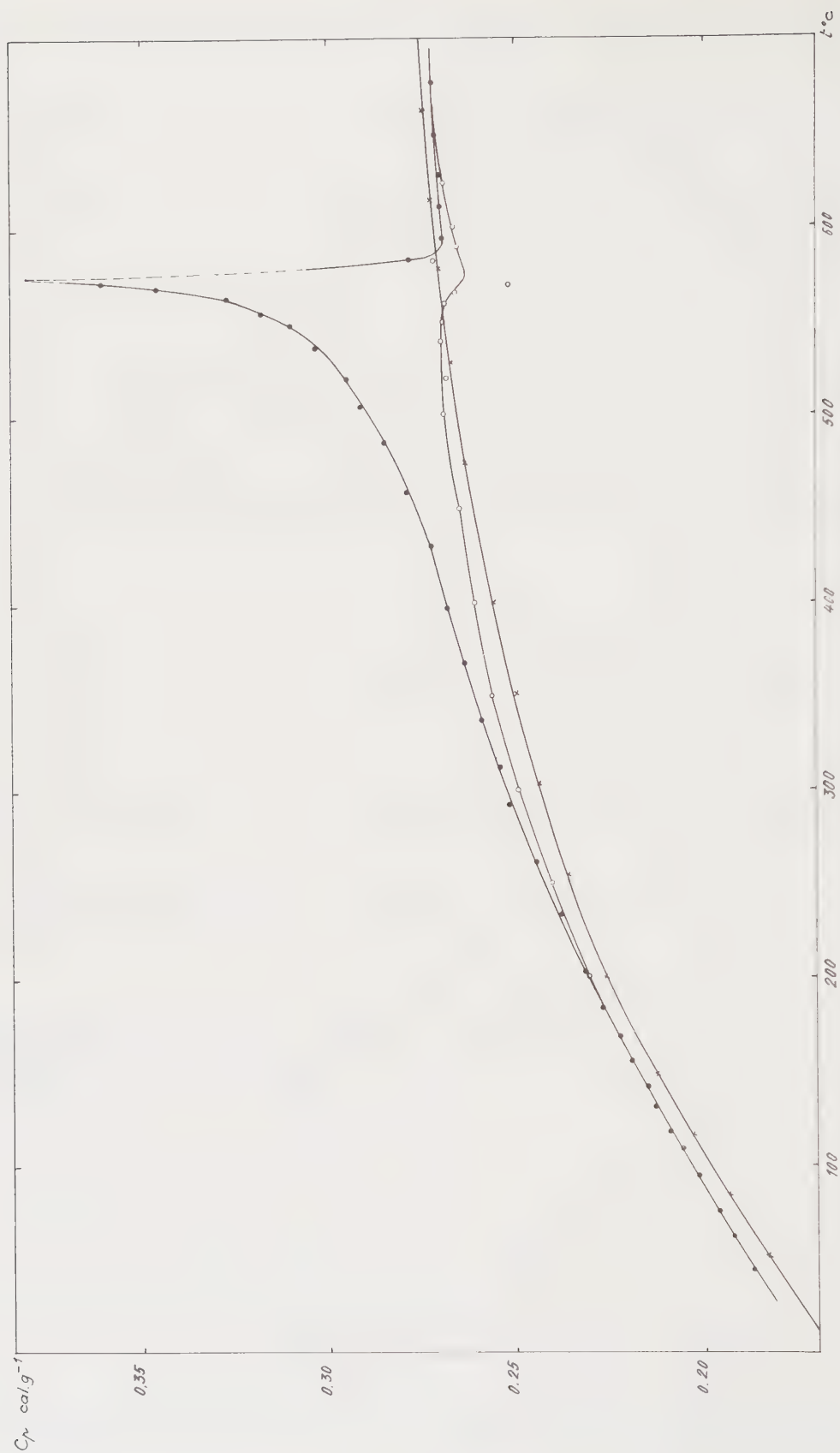


FIGURE 27 - Chaleur spécifique C_p du quartz (●) et chaleur spécifique C_p^* de la silice vitreuse (x) d'après Moser ; Quantité calculée : $C_p^* = C_p + \Delta C_p$ (○)

Les valeurs numériques obtenues avant 1925 figurent dans le livre de Sosman (35). Elles sont en grande partie dues à Wietzel (44) qui pratiquait la calorimétrie chez Nernst. Depuis il y a eu les mesures très soignées de Moser (45) dans le domaine 50°C - 650°C et celles de Cynelnikov (46) concentrées dans le domaine 550°C - 590°C.

Les mesures de Moser nous ont paru particulièrement dignes de confiance car, dans sa publication, d'une part il se donne le mal de décrire en détail sa méthode expérimentale, et d'autre part il présente ses résultats sous forme d'un tableau de chiffres expérimentaux et non pas sous forme de courbes.

Les tableaux XVI et XVIII respectivement relatifs au quartz et à la silice vitreuse sont donc empruntés à son article. La figure 27 correspond au tableau XVI. La comparaison entre la différence ΔU_{550}^{600} de l'énergie interne du quartz à 550°C et 600°C, différence mesurée directement, et l'intégrale de la courbe de la figure 27 entre les mêmes limites, a conduit Moser à conclure à l'existence d'une discontinuité dans la fonction énergie interne U. En effet

$$\Delta U_{550}^{600} = 16,8 \pm 0,1 \text{ cal/g et } \int_{550}^{600} C_p dT = 15,0 \text{ cal/g}$$

Ainsi, à T_c que Moser situe à 574°C ± 1, il existe une chaleur de transformation de 1,8 cal/g.

Tableau XVI
Chaleur spécifique du quartz d'après Moser

t°C	43,5	60,9	75,7	94,4	108,1	117,5	130,2	141,5	155,8	168,0	183,2	202,8
C _p cal/°C.g.	0,1872	0,1925	0,1960	0,2011	0,2057	0,2092	0,2129	0,2145	0,2192	0,2222	0,2271	0,2314
t°C	233,5	261,0	292,3	312,1	337,2	367,5	397,0	429,8	459,1	485,4	504,3	519,4
C _p cal/°C.g.	0,2377	0,2443	0,2516	0,2541	0,2589	0,2634	0,2683	0,2723	0,2791	0,2851	0,2912	0,2949
t°C	535,6	547,5	554,1	561,5	567,5	571,2	582,9	593,4	610,3	626,8	647,9	676,3
C _p cal/°C.g.	0,3036	0,3100	0,3183	0,3271	0,3460	0,3610	(0,2783)	0,2689	0,2698	0,2703	0,2714	0,2721

Tableau XVII
Chaleur spécifique de la silice vitreuse d'après Moser

t°C	50,8	83,4	115,7	147,8	199,5	255,5	303,1	351,1	400,2	474,7	528,2	578,7	614,7	662,7
C _p cal/°C.g.	0,1830	0,1935	0,2028	0,2128	0,2262	0,2362	0,2441	0,2497	0,2556	0,2636	0,2676	0,2706	0,2727	0,2748

Cynelnikov, au contraire, croit la fonction U continue et pense que C_p passe à 574°C par un maximum voisin de 0,6 cal/g/C.

La figure 28 empruntée au travail de Wietzel permet de comparer jusqu'à la température de fusion les C_p relatifs à trois formes de la silice.

f) Constantes piézoélectriques

1) Mesures à 20°C

En 1881 Curie (47) trouvait par une méthode statique d₁₁ = 6,32.10⁻⁸ u.é.s. en prenant 1,120 volts pour f.é.m. de la pile Daniell qu'il utilisait comme étalon.

En 1936 A. Langevin (48) trouve 6,45.10⁻⁸ u.é.s. par une méthode analogue. Par des méthodes électroniques, en 1943, Mason (33) propose 6,76.10⁻⁸ u.é.s.

En 1950, Cook et Weissler (49) trouvent 6,88.10⁻⁸ u.é.s.; la même année Lynch (50) arrive à 6,95.10⁻⁸ u.é.s. et enfin, en 1958, Koga (33) atteint 7,11.10⁻⁸ u.é.s. Nous avons l'impression d'aller un peu à l'encontre du progrès en proposant la valeur 6,74.10⁻⁸ u.é.s. vers laquelle convergent nos mesures statique et électronique.

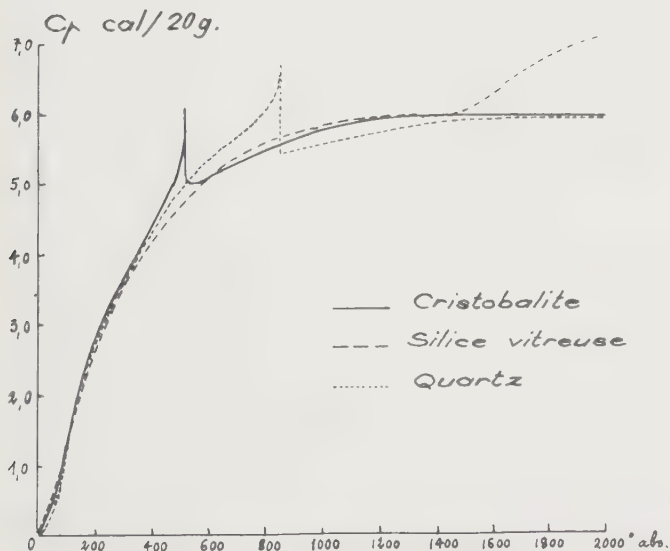


FIGURE 28 - Chaleurs spécifiques de diverses formes solides de SiO₂, d'après Wietzel.

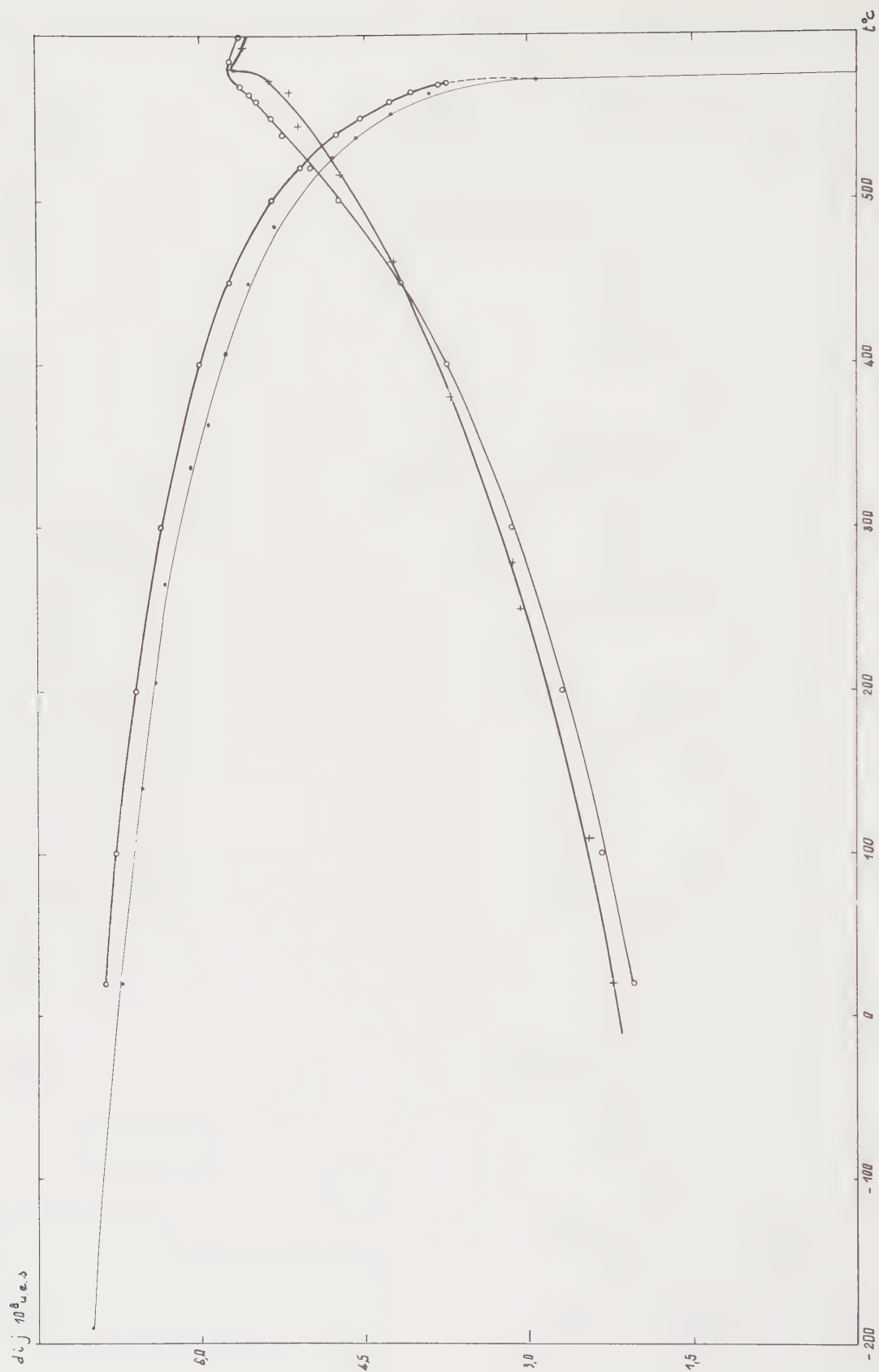


FIGURE 29 - Constantes piézoélectriques d_{11} (—○—) et d_{13} (---+---) d'après nos mesures et d'après celles de Cook et Weissler (---).

Pour d_{14} , nous trouvons à 20°C , $d_{14} = 2,22 \cdot 10^{-8}$ u.é.s.; Mason trouve $2,56 \cdot 10^{-8}$, Cook et Weissler $2,04 \cdot 10^{-8}$, Koga $2,31 \cdot 10^{-8}$, Curie ne mentionne l'existence de d_{14} dans aucun de ses travaux. d_{14} ne s'annule pas à 574°C .

2) Mesures en fonction de T

Les tableaux XVIII et XIX donnent les résultats de nos mesures de d_{11} et d_{14} . La figure 29 permet de comparer nos résultats à ceux de Cook et Weissler. Les tableaux XVIII bis et XIX bis reproduisent les chiffres de ces auteurs. L'accord est satisfaisant à propos de d_{11} , mais non à propos de d_{14} . Bien que nous fassions plus confiance aux chiffres de Cook qu'aux nôtres, nous croyons que de nouvelles expériences au sujet de d_{14} seraient instructives.

Tableau XVIII
Constante piézoélectrique d_{11}

$t^{\circ}\text{C}$	-192	20	140	204,5	265	337	363	407	483,5	526	537,5	552,3	564,4	571	572,5
$d_{11} \cdot 10^8$ u.é.s.	7,01	6,74	6,55	6,42	6,34	6,10	5,94	5,78	5,33	4,78	4,57	4,25	3,90	3,50	(2,93)

Tableau XVIII bis
Constante piézoélectrique d_{11} d'après Cook et Weissler

$t^{\circ}\text{C}$	20	100	200	300	400	450	500	520	540	550	560	565	570	571,5
$d_{11} \cdot 10^8$ u.é.s.	6,89	6,79	6,60	6,37	6,01	5,74	5,34	5,08	4,74	4,53	4,26	4,06	3,81	3,74

Tableau XIX
Constante piézoélectrique d_{14}

$t^{\circ}\text{C}$	20	109	250	279	380	462,5	515	545	565	580
$d_{14} \cdot 10^8$ u.é.s.	2,22	2,45	3,07	3,13	3,70	4,22	4,71	5,09	5,20	5,70

Tableau XIX bis
Constante piézoélectrique d_{14} d'après Cook et Weissler

$t^{\circ}\text{C}$	20	100	200	300	400	450	500	520	540	550	560	565	570	585	626
$d_{14} \cdot 10^8$ u.é.s.	2,04	2,33	2,69	3,15	3,74	4,16	4,72	4,99	5,24	5,34	5,48	5,54	5,63	5,69	5,47

3) Macles électriques

Il arrive que la constante d_{11} n'ait pas le même signe en tous les points d'un cristal de quartz ; on dit alors qu'il présente des macles électriques. L'existence de telles macles peut être détectée piézoélectriquement. Par exemple, on commence par découper dans un cristal naturel une tranche limitée par deux faces parallèles perpendiculaires à Ox. A l'aide d'une paire de pièces métalliques de petite surface, placées vis-à-vis l'une de l'autre de part et d'autre de la tranche de quartz, on applique successivement aux différents points de la surface qu'on veut "explorer" une même pression, et on mesure les charges piézoélectriques ainsi dégagées, ces mêmes pièces servant d'électrodes. Si le quartz est sans macles, ces charges sont partout égales et de même signe. En explorant ainsi diverses tranches d'un échantillon naturel on peut avoir une idée de sa "géographie piézoélectrique".

L'acide fluorhydrique étendu d'eau attaque inégalement la surface d'une tranche de quartz perpendiculaire à Ox suivant qu'elle se charge positivement ou négativement par compression. Après cette attaque, un éclairage rasant met en évidence les lignes séparant les zones de polarité opposée.

L'utilisation d'un échantillon maclé pour la mesure de d_{11} par une méthode statique ou dynamique conduit à une valeur apparente trop faible.

Convenons de désigner par d_{11} la constante piézoélectrique d'un cristal sans aucune macle. Aucune expérience ne contredit l'hypothèse suivante : dans un même cristal de quartz on trouve des zones où la

constante piézoélectrique vaut $+d_{11}$ et des zones où elle vaut $-d_{11}$, mais elle ne prend jamais de valeurs intermédiaires.

Au-dessus de 574°C , d_{11} s'annule ; la notion de macle électrique perd sa signification. Pourtant nous avons fait l'expérience suivante : sur douze disques non maclés d'axe Ox nous avons repéré la face se chargeant positivement par compression. Après chauffage à 620° pendant deux heures et retour à 20° , aucun des disques n'avait changé de polarité. Il est difficile de comprendre qu'au-dessus de T_c , bien que d_{11} soit nulle, il reste dans la structure du quartz un "souvenir" de la polarité qu'elle avait en phase α .

d_{11} est-elle alors absolument nulle ? Nos expériences indiquent seulement $\left\{ \begin{matrix} d_{11} < \frac{1}{576} \\ d_{11} < \frac{1}{300} \end{matrix} \right\}_{20^{\circ}}$. Notre expérience sur les disques non maclés illustre un cas particulier d'un effet plus général : la "géographie piézoélectrique" d'un échantillon maclé n'est pas modifiée par un tel chauffage à 620°C .

Au contraire, un chauffage à 800° bouleverse toujours cette géographie. D'une telle aventure thermique un échantillon non maclé par exemple revient toujours maclé.

Pour préciser la température à laquelle il faut porter le quartz pour lui rendre la liberté de se macler à son gré, nous nous sommes servis du fait que le signe de s_{14} est solidaire du signe de d_{11} .

En-dessous de T_c , la fréquence de résonance d'une "lame 45° " dépend du signe de s_{14} (éq. II-25). Ainsi, après chauffage au-dessus de T_c , une mesure de fréquence à $T_c - 5^{\circ}$ par exemple nous apprend immédiatement si la géographie piézoélectrique a changé. Par des cycles thermiques entre $T_c - 5^{\circ}$ et des températures croissantes, nous avons déterminé que c'est aux environs de 660°C que la géographie piézoélectrique se modifie. Pour la constante élastique s_{11} d'une lame 45° maclée on a :

$$s_{11} + 2 s_{13} + s_{33} + s_{44} + 2 s_{14} > 4 s_{11} > s_{12} + 2 s_{13} + s_{33} + s_{44} - 2 s_{14}$$

Même après chauffage à 1200° les macles ne sont pas assez nombreuses pour que d_{11} et s_{14} apparaissent nulles en moyenne sur des échantillons dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre.

Peut-être obtiendrait-on une plus grande quantité de telles macles en refroidissant rapidement le quartz, mais on casse alors les échantillons au passage de T_c .

On ne peut tremper que des poudres sur lesquelles on ne peut mesurer d_{11} . La solidarité de signe existant entre d_{11} et s_{14} permet en principe de favoriser une polarité plutôt que l'autre à l'aide d'une pression extérieure. Considérons par exemple un cylindre dont l'axe, situé dans yOz, est la bissectrice de cet angle (direction de nos lames 45°). Appelons s_{11} la constante relative à cette direction. Si on applique une pression Δp aux faces du cylindre, son énergie utilisable augmente d'une quantité $\Delta G = \frac{1}{2} s_{11} \Delta p^2$.

Si on refroidit doucement sous pression dans le domaine $T \geq T_c$, on va favoriser un certain signe de s_{14} .

$$\begin{aligned} \text{En effet,} \quad & \text{pour } T > T_c \quad s_{11} = \frac{1}{4} (s_{11} + 2 s_{13} + s_{33} + s_{44}) \\ & \text{pour } T < T_c \quad s_{11} = \frac{1}{4} (s_{11} + 2 s_{13} + s_{33} + s_{44}) \pm \frac{1}{2} s_{14} \end{aligned}$$

C'est avec la polarité correspondant au signe - dans la deuxième équation que le cylindre revenu en phase α trouvera son état d'énergie libre minima. Cette expérience est délicate : l'inhomogénéité de la température dans l'échantillon peut y créer des tensions qui viendront contrarier la tension appliquée mécaniquement de l'extérieur.

Le signe de d_{14} est lié à celui du pouvoir rotatoire R. Le quartz présente parfois des macles optiques (juxtaposition de quartz gauche et droit). Il est alors également maclé électriquement quant à d_{14} .

d_{14} et R croissent avec la température jusqu'à T_c . Au-dessus de T_c , ils varient linéairement en fonction de T jusqu'à 1500° , température à laquelle le quartz se transforme rapidement en cristobalite qui appartient au système cubique et n'a ni constante piézoélectrique, ni pouvoir rotatoire.

g) Propriétés optiques

Le Chatelier a étudié la biréfringence (51) et le pouvoir rotatoire (52). Pour le pouvoir rotatoire, il trouve une fonction croissante de la température présentant une discontinuité à T_c . D'après ses résultats, si on définit une fonction $f(T)$ par la relation

$$R_T = R_{20^{\circ}} \cdot f(T)$$

où R_T et $R_{20^{\circ}}$ sont les pouvoirs rotatoires à la température T et à la température de 20°C , la fonction $f(T)$ est la même quelle que soit la longueur d'onde de la lumière utilisée, dans tout le domaine $2000 \text{ \AA} < \lambda < 8000 \text{ \AA}$.

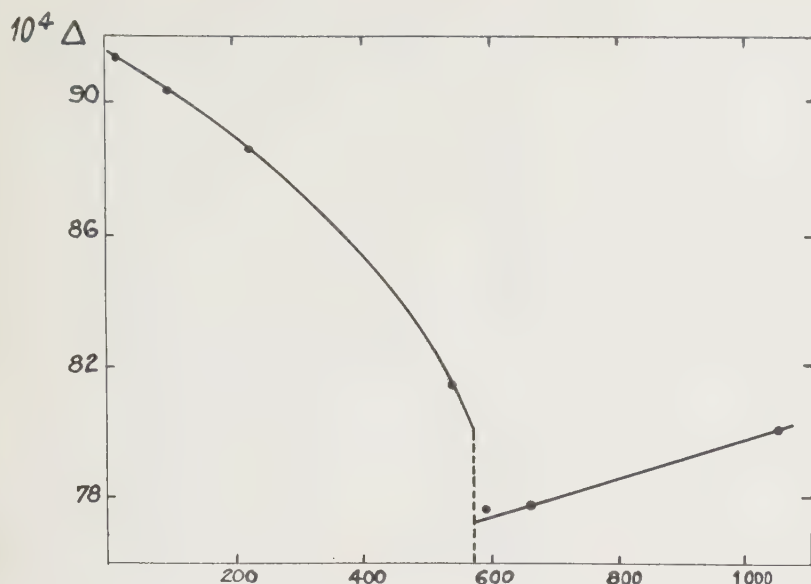


FIGURE 30 - Différence des indices principaux du quartz pour la raie D - (Le Chatelier).

La figure 30 montre les résultats relatifs à la biréfringence.

Plus récemment, Yakovlev (et al) (19) a mesuré, de 20°C à 600°C, le pouvoir dispersif en lumière visible du quartz. Au voisinage de T_c , la quantité de lumière diffusée croît rapidement et devient, dans un intervalle de température très petit, supérieure d'un facteur 10^4 à la quantité diffusée à 20°C. C'est un véritable phénomène d'opalescence critique, visible à l'œil nu.

En mesurant, au cours d'expériences successives, les largeurs des zones d'opalescence en fonction des gradients linéaires de température réalisés de façon très ingénieuse dans ses échantillons, Yakovlev a pu préciser la grandeur ΔT de l'intervalle de température dans lequel se produit cette opalescence. Il trouve $\Delta T \approx 0,1^\circ\text{C}$. Cette largeur finie l'encourage à traiter la transformation $\alpha - \beta$ en transformation du second ordre, bien qu'il introduise dans les calculs une discontinuité Δn d'indice de réfraction.

Il faudrait dans l'interprétation de la valeur numérique de ΔT tenir compte des tensions mécaniques régnant dans la zone d'opalescence qui sépare une région plus froide d'une région plus chaude dans ces conditions de température où la dilatation thermique est grande. Ces tensions modifient T_c d'après la loi de Clapeyron et tendent à élargir la zone d'opalescence.

h) Effet de la pression sur T_c

Le géologue Gibson (53) a mesuré cet effet en 1927. Il appliquait une pression hydrostatique et observait la transformation à l'aide de l'anomalie de chaleur spécifique. Le tableau XX résume ses résultats. Ainsi, l'application d'une pression de 100 kg. cm⁻² décale d'environ 2°C, vers les hautes températures thermiques qui accompagnent la transformation.

Tableau XX

Influence de la pression sur T_c d'après Gibson

$\Delta p \cdot 10^{-8}$ c. g. s.	1, 3	2, 2	3, 4	5, 4	26, 4
ΔT_c °C	2, 4	4, 6	6, 4	11, 4	61, 4
$\frac{\Delta T_c}{\Delta p} \cdot 10^8$	1, 85	2, 09	1, 88	2, 11	2, 32

i) Expériences diverses

1) Effets d'irradiation

Après des irradiations aux neutrons rapides de l'ordre de $2 \cdot 10^{19}$ n. cm⁻², les anomalies des quantités C_p , α , s_{ij} qui accompagnent la transformation $\alpha - \beta$ dans le quartz naturel sont fortement atténuées (figures 31 et 32). La constante d_{11} ne s'annule plus à 574°C, mais beaucoup plus haut, vers 900°C (41). Ces études se poursuivent.

2) Bruit de fond

Nous n'avons pas réussi à observer, même en présence de champs électriques et de contraintes mécaniques, d'augmentation anormale du bruit de fond électrique sur les électrodes d'échantillons de quartz au passage de la température T_c .



FIGURE 31 - Analyses thermiques différentielles donnant la différence ΔC_p (en unités arbitraires) entre les chaleurs spécifiques du quartz étudié et de la silice vitreuse. Courbe 1 - quartz non irradié. Courbe 2 - quartz irradié à $1.1 \cdot 10^7$ röntgens typiques cm^{-2} . Le cycle thermique nécessaire à l'expérience (chauffage au rythme de $1^\circ\text{C}/\text{minute}$, séjour de 10 minutes, refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{minute}$, séchage de 10 minutes à 550°C) suffit à modifier le quartz irradié pendant les 35 mn qui séparent les expériences A et B.

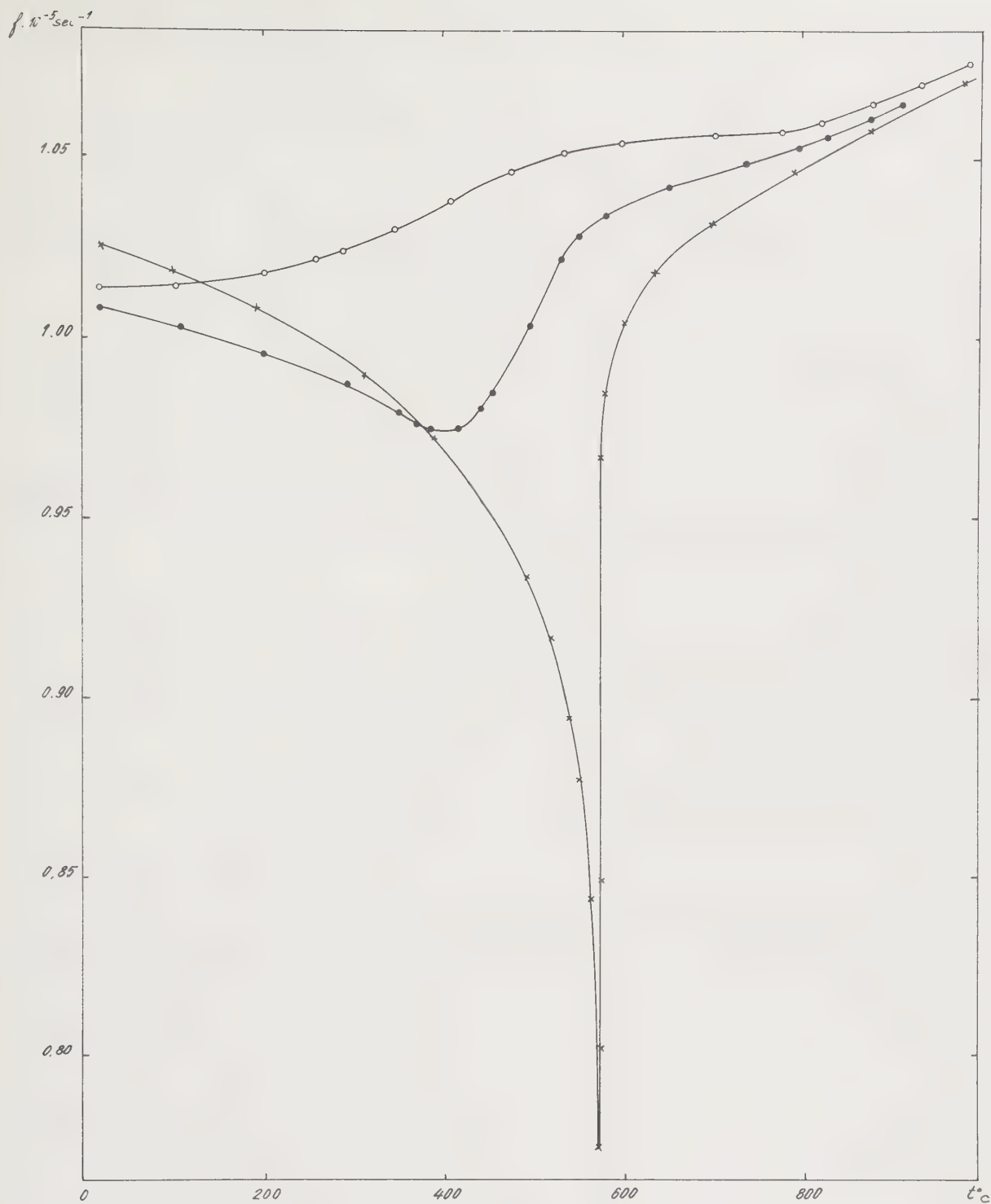


FIGURE 32 - Effets d'irradiation aux neutrons rapides sur les fréquences de résonance (mode longitudinal fondamental) de lames ^{45}Sn de 3 cm coupées dans le plan xOz lame non irradiée (—x—) lame irradiée à la dose $3,4 \cdot 10^{19} \text{ n.cm}^{-2}$ —●— lame irradiée à la dose de $5,6 \cdot 10^{19} \text{ n.cm}^{-2}$ —○—

Tableau XX bis
Valeurs expérimentales relatives au quartz

t°C	20	100	150	200	250	300	350	400	450	500	520	540	550
$\alpha_x \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	1,40	1,56	1,65	1,80	1,95	2,10	2,30	2,55	3,0	3,8	4,5	5,5	6,5
$\alpha_z \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	0,76	0,90	1,00	1,06	1,18	1,26	1,36	1,51	1,85	2,25	2,53	3,25	3,8
$C_p \cdot 10^4 \text{ cal g}^{-1}$	1760	2030	2175	2308	2420	2528	2609	2685	2766	2890	2950	3060	3125
$s_{11} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	126,9	127,0	127,3	127,5	127,8	128,5	129,2	130,2	132,5	136,7	140,4	146,2	153
$s_{33} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	97,2	98,7	99,5	100,6	101,7	103,2	104,8	106,7	109,3	113,2	115,3	119,2	122
$s_{13} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	-13,4	-13,2	-13,0	-12,7	-12,4	-11,8	-11,2	-10,3	-8,6	-4,7	-1,5	+6	+10
$s_{12} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	-16,05	-14,25	-13,0	-11,25	-9,5	-7,0	-4,0	-0,1	+5,5	+14,5	+21	+29,5	+37
t°C	560	565	570	577	580	583	585	590	600	625	650	700	750
$\alpha_x \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	7,9	9,5	14	1,9	0,95	0,75	0,65	0,49	0,33	0,09	0,00		
$\alpha_z \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	4,7	5,6	8,4	0,83	0,34	0,23	0,18	0,07	-0,04	-0,16	(-0,25)		
$C_p \cdot 10^4 \text{ cal g}^{-1}$	3245	3380	3600			2760		2686	2692	2702	2714		
$s_{11} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	162,5	172,5	190,6	117,0	101,4	98,5	97,1	94,9	93,0	90,6	89,25	87,9	87,0
$s_{33} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	125,6	128,8	134,8	111,0	109,3	108,1	107,6	106,6	105,8	105,0	104,6		
$s_{13} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	+17	+23,5	+37	-32,0	-21,7	-23,5	-24,5	-25,5	-26,8	-28,05	-28,6		
$s_{12} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	+54	+62	+83										

Notre dispositif expérimental était tel que nous pouvons dire que le "bruit" est inférieur à 20 fois celui que prévoit la formule de Nyquist pour les circuits en équilibre thermodynamique :

$$\overline{\Delta e^2} = 4 k T R \Delta \nu \quad (\text{II-33})$$

où e désigne la différence de potentiel fluctuante, k la constante de Boltzmann, T la température et $\Delta \nu$ la largeur de la bande des fréquences observées.

Ces expériences avaient pour objectif de vérifier que la transformation étudiée s'effectuait bien de façon réversible.

TROISIÈME PARTIE

ANALYSE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX RELATIFS AUX QUARTZ

A - FORME GÉNÉRALE DES COURBES -

Les courbes décrivant l'influence de la température sur les propriétés du quartz peuvent être groupées en deux familles (figure 33) :

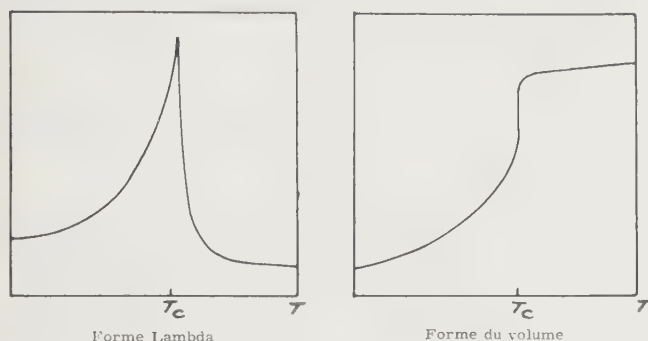


FIGURE 33

1) Famille du volume

Les courbes relatives aux allongements en Ox et en Oz (figure 14), à l'énergie interne, au pouvoir rotatoire, aux indices de réfraction (figure 30), aux constantes élastiques s_{44} et s_{66} (figure 24), ont les mêmes caractéristiques : quand T tend vers T_c , la pente croît en valeur absolue ; pour $T = T_c$, il y a une discontinuité plus ou moins facile à mesurer exactement ; au voisinage de T_c il n'y a pas de maximum ou de minimum aigus.

Les courbes relatives à d_{11} (figure 29) et s_{14} (figure 23) ont les mêmes caractères, mais ont de plus la particularité de se confondre avec l'axe des abscisses pour $T > T_c$.

2) Famille Lambda

Les constantes élastiques s_{11} (figure 19), s_{12} (figure 22), s_{33} (figure 16) ont à T_c un maximum aigu. Il en va de même pour α_x , α_z et C_p (figures 15 et 27) ; le cas de s_{13} (figure 17) est un peu particulier. La forme de ces courbes évoque la lettre grecque Λ , d'où le nom de "points lambda" souvent donné aux températures T_c auxquelles se produisent diverses transformations.

On obtient une courbe lambda en dérivant en T une courbe de la famille du volume.

B - VÉRIFICATION DES ÉQUATIONS D'EHRENFEST -

Ce sont les équations du type (I-51) que nous désignons ainsi en les appliquant aux grandeurs définies par (I-53) ; en effet ces équations sont formellement identiques à celles d'Ehrenfest (I-41) bien que leur signification soit différente.

Toutes les grandeurs figurant dans ces équations sont relatives à la famille lambda.

Les quantités du type $\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \frac{\partial \xi}{\partial p} \frac{\partial \xi}{\partial T}$, $\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)^2$, etc. restent invariantes au cours d'un changement de paramètre $\eta = \varphi(\xi)$ grâce à la condition d'équilibre thermodynamique $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 0$. (Il n'en est pas de même si la fonction reliant η à ξ dépend en plus de T). Mais c'est pour le calcul des quantités "à ξ constant", s_{11}^ξ , α_i^ξ , C_p^ξ , etc. que nous allons être amenés à donner une définition de ξ . De toutes façons, nous pouvons convenir de donner à ξ la valeur 1 quand la transformation n'est pas commencée (phase α) et la valeur zéro quand elle est finie (phase β).

Définition d'un paramètre

La figure 34 montre comment nous pouvons définir ξ à partir d'une courbe d'allongement. En trait plein est dessinée la courbe expérimentale ; en tirets figurent deux droites qui se raccordent à cette courbe, l'une à une température inférieure à T_c , l'autre à une température supérieure.

La droite inférieure figure l'allongement qu'aurait le quartz α si, la transformation ne se produisant pas, il suivait pour des températures croissantes une loi normale telle que nous l'avons définie dans la première partie à l'aide de la théorie de Grüneisen. De même, la droite supérieure, raccordée à la partie β de la courbe, figure l'allongement qu'aurait le quartz β vers les températures décroissantes, dans les mêmes conditions "normales".

A une température T_0 , ξ est défini par le rapport $\frac{AB}{AC}$. Outre les erreurs expérimentales relatives à la courbe réelle qui fixe le point B, il y a deux causes d'imprécision dans le choix des "courbes normales" imaginaires, qui rendent délicat le calcul de ξ :

a) Le choix, pour courbes normales, de droites n'est pas absolument justifié, car, aux températures qui nous intéressent, le quartz n'est pas vraiment en régime d'équipartition.

b) La détermination précise des deux températures (l'une inférieure à T_c , l'autre supérieure) auxquelles la transformation commence à se faire sentir, c'est-à-dire des points où les courbes de variation normale se détachent de la courbe expérimentale, est délicate.

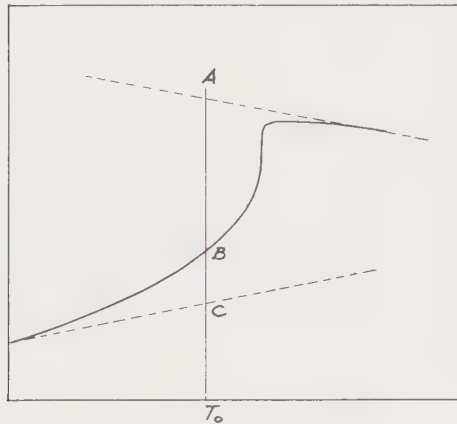


FIGURE 34 - Définition d'un paramètre ξ

$$\xi = \frac{AB}{AC}$$

tantes décrivent la réaction du quartz à des pressions p_x , p_z qui influencent l'état de transformation ; nous calculerons de même α_x^ξ et α_z^ξ ainsi que C_p^ξ .

Nous serons alors en mesure d'atteindre Δs_{11} , Δs_{12} , Δs_{13} , Δs_{33} , $\Delta \alpha_x$, $\Delta \alpha_z$ et ΔC_p et de vérifier les équations I-51.

Calcul de la fonction $\xi(T, p)$

Comme nous l'avons déjà signalé à propos du raccordement entre courbes normales et courbe expérimentale sur la figure 34, c'est quand elle est voisine de l'unité ($T \ll T_c$) ou de zéro ($T \gg T_c$) que la fonction ξ est difficile à préciser.

Nous nous sommes servis d'une méthode itérative.

a) Utilisation des mesures de longueur

Les coefficients de dilatation mesurés sont :

$$\alpha_x = \alpha_x^\xi + \Delta \alpha_x \quad \alpha_z = \alpha_z^\xi + \Delta \alpha_z$$

et on a

$$\Delta \alpha_x = - \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \frac{\partial \xi}{\partial p_x} \frac{\partial \xi}{\partial T} \quad \Delta \alpha_z = - \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \frac{\partial \xi}{\partial p_z} \frac{\partial \xi}{\partial T} \quad (\text{III-1})$$

(Nous simplifions ici un peu l'écriture des équation I-53 ; G est l'énergie libre relative à un cm^3).

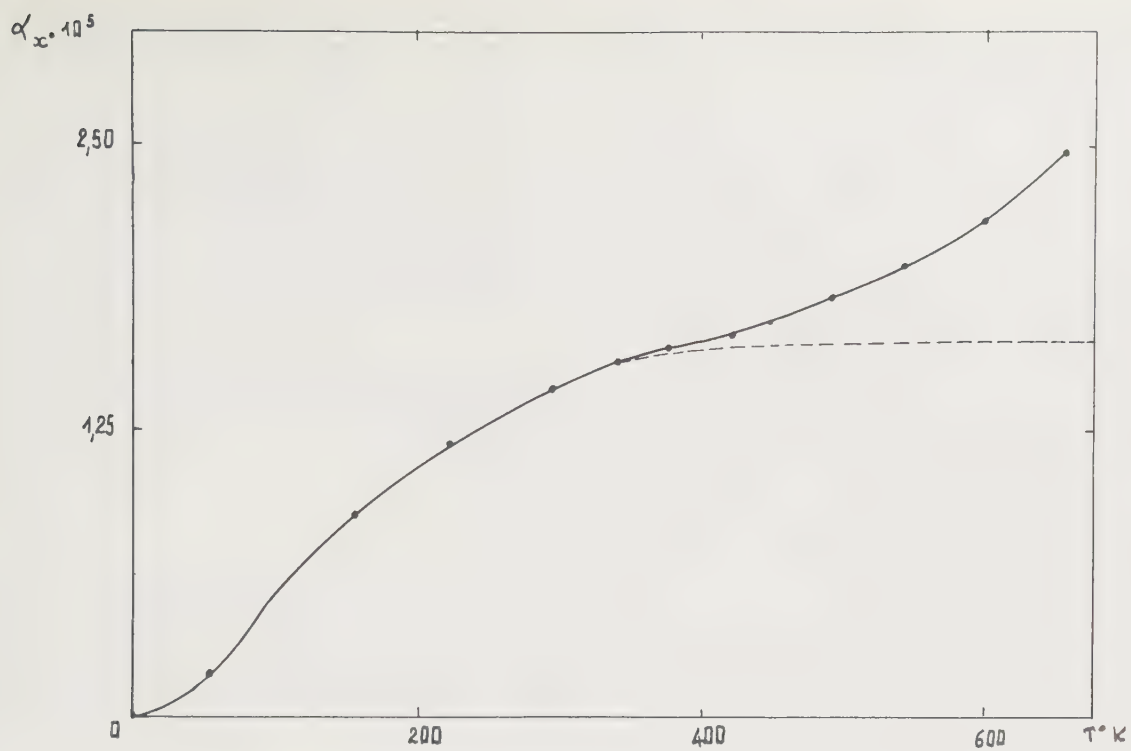


FIGURE 35 - Coefficients de dilatation α_x , observé (●) et α_x^1 calculé (---)

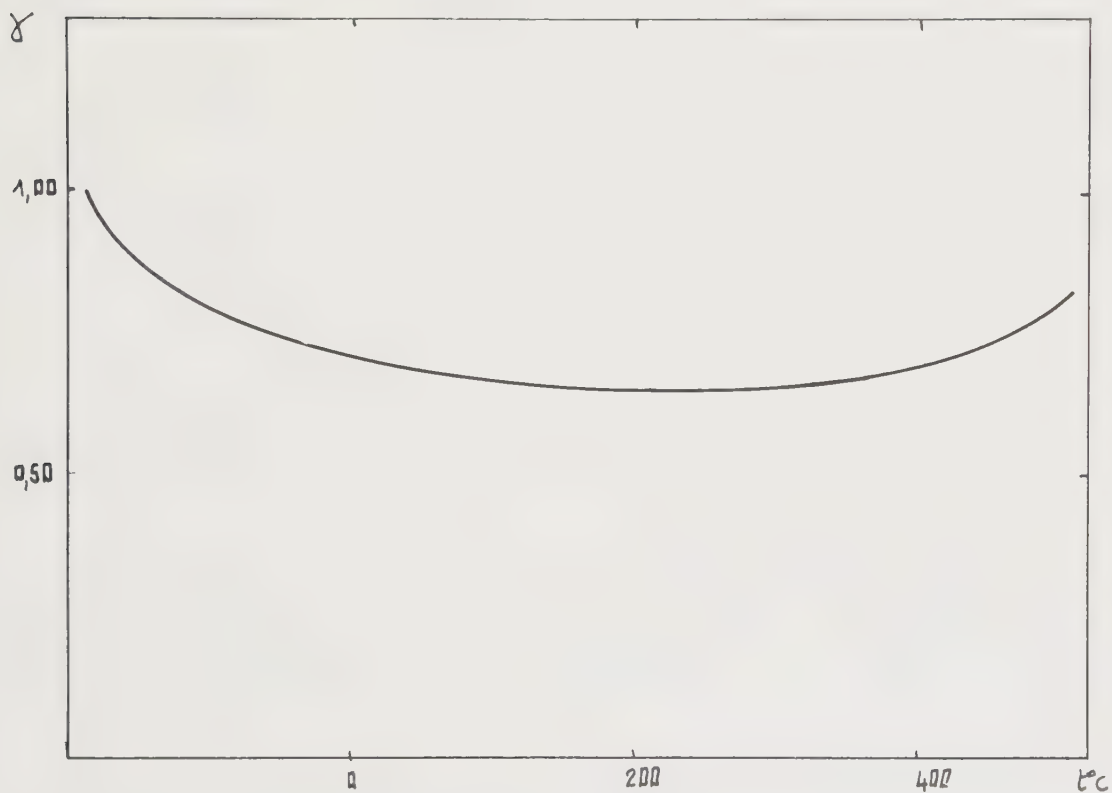


FIGURE 36 - Coefficient de Grüneiser $\gamma = \frac{\alpha}{\kappa C_p}$ du quartz.

Nous poserons

$$\begin{aligned}\alpha_{\gamma}^{\xi} &= \xi \alpha_{\gamma}^1 + (1 - \xi) \alpha_{\gamma}^2 \\ \alpha_{\gamma}^{\xi} &= \xi \alpha_{\gamma}^1 + (1 - \xi) \alpha_{\gamma}^2\end{aligned}\quad (\text{III-2})$$

L'indice 1 est relatif à la phase α , l'indice 2 à la phase β . La fonction α_{γ}^1 par exemple se confond avec α_x pour les basses températures (figure 35) ; au-delà elle représente l'évolution normale qu'aurait α_x d'après la théorie de Grüneisen si, des changements configurationnels n'intervenant pas, ξ restait égal à l'unité. En fait le coefficient γ de Grüneisen (équation I-24) n'est pas constant (figure 36). α_x^1 aux alentours de 100°C est soumis à deux influences contradictoires : γ décroît quand T s'élève et le produit $C_p^1 \alpha^1$ croît. Nous lui avons donné dans nos calculs une valeur constante à partir de la température où la variation de ξ commence à se faire sentir.

Si γ se met à croître à plus haute température, c'est un effet de la transformation ; une variation normale de γ est toujours monotone ; de même une courbe normale de dilatation n'a pas plus d'un point d'inflexion.

Revenons au calcul de ξ défini par la figure 34 :

$$\xi = \frac{l(T) - l^{(2)}(T)}{l^{(1)}(T) - l^{(2)}(T)} \quad (\text{III-3})$$

Les quantités $l^{(1)}$ et $l^{(2)}$ ont pour dérivées les fonctions $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$ précédemment définies. $l(T)$ est la fonction expérimentale. En dérivant en température, on obtient :

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{l(\alpha - \alpha^{(2)}) - \xi(\alpha^{(1)} - \alpha^{(2)})}{l^{(1)} - l^{(2)}} \quad (\text{III-4})$$

En se servant de l'équation (III-2), on peut écrire :

$$\frac{1}{l} \frac{d\xi}{dT} = \frac{\alpha - \alpha^{\xi}}{l^{(1)} - l^{(2)}} = \frac{\Delta \alpha}{l^{(1)} - l^{(2)}} \quad (\text{III-5})$$

En identifiant (III-5) et (III-1), on trouve :

$$\frac{l^{(2)} - l^{(1)}}{l} = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \frac{\partial \xi}{\partial p} \quad (\text{III-6})$$

Rappelons que l'équation (III-2) dont découle (III-6) est hypothétique, quoique raisonnable.

Avec cette méthode, ξ est défini de telle sorte que la longueur au zéro absolu, l_0 soit une fonction linéaire de ξ . En effet

$$\begin{aligned}l(T) &= l_0 + \int_0^T \alpha dT \\ \frac{\partial l_0}{\partial \xi} &= \frac{\partial l}{\partial \xi} - \int_0^T \frac{\partial \alpha^{\xi}}{\partial \xi} dT = \left(l_1 - \int_0^T \alpha_1 dT \right) - \left(l_2 - \int_0^T \alpha_2 dT \right) = l_0^{(1)} - l_0^{(2)}\end{aligned} \quad (\text{III-7})$$

C'est Néel (54) qui a montré à propos des anomalies de dilatation des ferromagnétiques, l'intérêt qu'il y a à considérer ces "allongements de zéro".

b) Utilisation des chaleurs spécifiques

La figure 28 montre qu'en dehors de leurs zones de transformation les diverses variétés de silice ont sensiblement même chaleur spécifique. La courbe représentant C_p d'abord légèrement supérieure à la courbe représentant le C_p de la silice vitreuse se retrouve après T_c légèrement en-dessous. Nous expliquerons à propos du spectre de vibration du quartz comment on peut préciser C_p^{ξ} ; mais en se servant simplement des C_p de la silice vitreuse, on a déjà le moyen d'atteindre ΔC_p avec une certaine précision.

c) Calculs approchés

Avec les courbes d'allongement en Ox ou en Oz on peut en prenant par exemple pour courbes normales les tangentes à 200°C (courbe α) et 700°C (courbe β) définir une fonction ξ qui nous permettra de calculer approximativement les α_i^{ξ} et les s_{ij}^{ξ} . On disposera alors de valeurs approximatives des Δs_{ij} ,

$\Delta\alpha_i$, ΔC_p . On constate alors que les équations (I-51) sont assez bien vérifiées et que les quantités $\left(\frac{\delta T}{\delta p_i}\right)_\xi$ définies par l'équation (I-52) varient peu dans tout le domaine de transformation. Au voisinage de 200°C on a :

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p_x}\right)_\xi \simeq 0,9 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C c. g. s.} \quad \left(\frac{\delta T}{\delta p_z}\right)_\xi \simeq 0,55 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C c. g. s.}$$

Des trois types de constantes qui entrent dans les relations d'Ehrenfest ce sont les constantes élastiques qui sont mesurées avec la plus grande précision relative. Dans le domaine de température où $\frac{\partial \xi}{\partial p}$ et $\frac{\partial \xi}{\partial T}$ sont faibles, les α_i se mesurent à $5 \cdot 10^{-2}$ près, C_p à 10^{-3} près, s_{12} et s_{13} à 10^{-3} près, s_{11} et s_{33} à mieux que 10^{-4} près.

D'autre part, la valeur obtenue pour $\left(\frac{\delta T}{\delta p_x}\right)_\xi$ signifie par exemple que quand $\Delta s_{11} \simeq 2 \cdot 10^{-14}$ c. g. s. (quantité très supérieure aux erreurs expérimentales sur s_{11} qui vaut environ $130 \cdot 10^{-14}$ c. g. s.), $\Delta\alpha_x$ est voisin de $2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et ΔC_p vaut $8 \cdot 10^{-4}$ cal. g $^{-1}$; ces deux quantités ne sont qu'un peu supérieures aux erreurs de mesure.

Il est donc bien naturel que nous ayons cherché à nous servir des s_{ij} pour préciser nos calculs de la fonction ξ .

d) Utilisation des constantes élastiques

Nos expériences d'amortissement nous ont montré que c'est seulement au voisinage immédiat de T_c que le temps de relaxation τ_ξ croît suffisamment pour que le produit $2\pi f \tau_\xi$ où f représente nos fréquences expérimentales ne soit plus absolument négligeable devant l'unité.

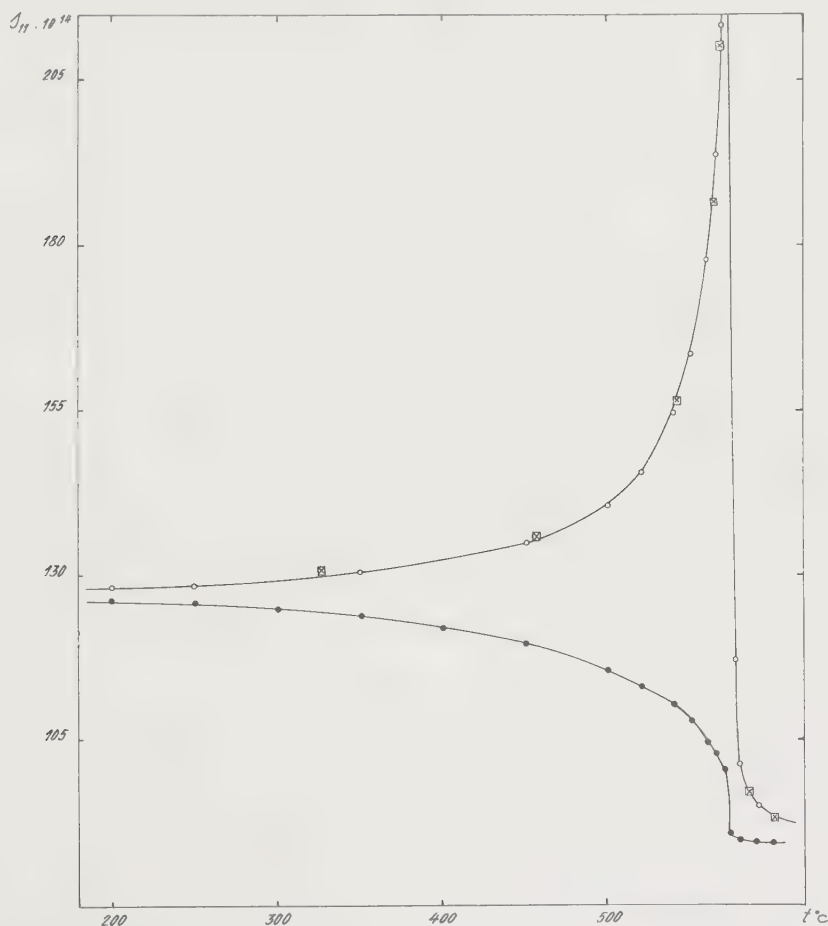


FIGURE 37 - Comparaison des constantes isothermes s'_{11} mesurées par Perrier à nos quantités $s_{11} + \frac{T\alpha^2}{\rho C_v}$ —○— ; quantités s_{11} calculées —●— .

Pour toutes les autres températures c'est donc la constante élastique adiabatique s_{ij} que nous mesurons. Au voisinage immédiat de T_c , on mesure dans les cas de s_{11} , s_{12} , s_{13} , s_{33} , une valeur intermédiaire entre s_{ij} et s_{ij}^ξ mais on reste toujours très près de s_{ij} .

Un autre moyen de vérifier que c'est bien s_{ij} qui est mesuré nous est donné par les mesures de Perrier et Mandrot de la constante isotherme s_{11}^τ . La figure 37 compare nos valeurs s_{11} augmentées des quantités $\frac{T\alpha_z^2}{\rho C_p}$ (voir équation I-10) aux valeurs s_{11}^τ de ces auteurs. L'accord est satisfaisant.

Rappelons que c'est s_{ij}^τ qui intervient dans les relations d'Ehrenfest. C'est seulement à des températures assez basses ($T_a < 250^\circ\text{K}$) ou assez hautes ($T_\beta > 950^\circ\text{K}$) que les pentes des constantes élastiques ne sont plus influencées par les variations de ξ .

Nous avons étudié tous les s_{ij} à basse température et nous disposons donc des quantités $\frac{ds_{ij}}{dT}$ en phase α ($\xi = 1$), mais, sauf dans le cas de s_{11} , nous avons insuffisamment exploré le domaine $T_\beta > 950^\circ\text{K}$; aussi les $\frac{ds_{ij}}{dT}$ en phase β ($\xi = 0$) sont-elles en général mal connues.

En phase α , s_{11} et s_{13} varient peu avec T , mais la transformation agit fortement sur s_{11}^ξ et s_{13}^ξ car les valeurs (α) sont assez différentes des valeurs (β). Pour s_{33} et s_{12} c'est la situation inverse qui prévaut.

Nous allons, à titre d'exemple, indiquer comment des mesures relatives à s_{11} permettent de préciser la fonction ξ dans le domaine où $\xi \simeq 1$.

La fréquence longitudinale d'une lame Oy a été mesurée à partir de 4°K (figure 20). La transformation se manifeste dès 150°K par un point d'inflexion inhabituel dans une courbe normale; elle confirme son influence à 290°K par un maximum. La courbe en tirets de la figure 20 représente la courbe normale qu'aurait le quartz α en l'absence de transformation; elle est calculée à partir des valeurs à 4°K et 80°K en supposant $\left(\frac{ds_{11}}{dT}\right)_\alpha$ proportionnelle à α_x .

Au cours d'un premier calcul on suppose que toute la différence de fréquence entre courbe normale et courbe réelle correspond à Δs_{11} qui vaut :

$$\Delta s_{11} = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial p_x} \right)^2 \quad (\text{I-53})$$

En comparant avec une application de l'équation (III-6) :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \frac{\partial \xi}{\partial p_x} = l_x^{(2)} - l_x^{(1)}$$

On voit qu'on peut calculer $\frac{\partial \xi}{\partial p_x}$ donc aussi $\frac{\partial \xi}{\partial T}$ puisqu'on connaît $\left(\frac{\delta T}{\delta p_x} \right)_\xi$. Par exemple, pour $\Delta s_{11} = 0,1 \cdot 10^{-14}$ c.g.s., on a $\frac{\partial \xi}{\partial T} = -6 \cdot 10^6 \frac{1}{^\circ\text{C}}$.

On peut donc par intégration atteindre une première approximation ξ_1 de $\xi(T)$ dans le domaine où elle est très près de l'unité. A l'aide de ξ_1 , on peut, dans l'interprétation de l'écart de fréquence entre courbe réelle et courbe normale de la figure 20, calculer quelles sont les contributions respectives de Δs_{11} et de $\frac{\partial s_{11}}{\partial \xi} (1 - \xi)$. Avec les nouveaux Δs_{11} ainsi obtenus de façon plus exacte on atteint de meilleurs $\frac{\partial \xi}{\partial T}$, etc.

La même méthode peut être appliquée à s_{12} , s_{13} et s_{33} , et c'est bien la même fonction $\xi(T)$ qui s'obstine à apparaître.

Cette itération est utile parce que dans le cas de ces quatre s_{ij} l'écart entre courbe normale et courbe réelle est la somme d'un terme en $\xi(T)$ et d'un terme en $\frac{\partial \xi}{\partial T}$.

Dans le cas de s_{44} , s_{66} et des constantes de la famille du volume, cet écart ne comporte qu'un terme en ξ . A l'aide des valeurs de ξ calculées par s_{11} par exemple, on peut calculer à propos des pentes des courbes expérimentales s_{44} , s_{66} , l_x , l_z la contribution de la variation normale et de la variation de ξ . La variation normale peut d'ailleurs être calculée aussi par extrapolation des valeurs de basses températures. Les deux méthodes sont en bon accord.

Le tableau XXI définit toutes les courbes normales α et β que nous avons utilisées dans nos calculs. Elles permettent :

a) dans les cas de $l_x, l_z, s_{44}, s_{66}, d_{14}, d_{11}, s_{14}$ de définir un paramètre par une équation analogue à (III-3).

b) dans le cas de $s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}$ de calculer s_{ij}^{ξ} à l'aide d'une équation (III-3) et d'un paramètre défini dans le cas précédent.

Tableau XXI
Définition des courbes normales

	Phase α (200°C)		$-\frac{\partial k}{\partial \xi} = k^{(2)} - k^{(1)}$		Phase β (620°C)	
	$k^{(1)}$	$\frac{\partial k^{(1)}}{\partial T}$	200°C	620°C	$k^{(2)}$	$\frac{\partial k^{(2)}}{\partial T}$
Allongements $\frac{l_x(T)}{l_x(0^\circ C)}$	305.10 ⁻⁵	1,65.10 ⁻⁵	1470.10 ⁻⁵	720.10 ⁻⁵	1370.10 ⁻⁵	-0,9.10 ⁻⁶
Allongements $\frac{l_z(T)}{l_z(0^\circ C)}$	173.10 ⁻⁵	0,95.10 ⁻⁵	830.10 ⁻⁵	450.10 ⁻⁵	995.10 ⁻⁵	-3,1.10 ⁻⁶
s_{44} c. g. s.	209,5.10 ⁻¹⁴	+6,5.10 ⁻¹⁶	106.10 ⁻¹⁴	41.10 ⁻¹⁴	278.10 ⁻¹⁴	-9.10 ⁻¹⁶
s_{66} c. g. s.	278,2.10 ⁻¹⁴	-4,7.10 ⁻¹⁶	-82.10 ⁻¹⁴	-64.10 ⁻¹⁴	196.10 ⁻¹⁴	(0)
d_{14} u. é. s.	2,69.10 ⁻⁸	+0,35.10 ⁻¹⁰	5,2.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻⁸	5,5.10 ⁻⁸	-0,55.10 ⁻¹⁰
d_{11} u. é. s.	6,50.10 ⁻⁸	-1,6.10 ⁻¹¹	Nulle en phase β			
s_{14} c. g. s.	46,1.10 ⁻¹⁴	+1,0.10 ⁻¹⁸	Nulle en phase β			
s_{11} c. g. s.	125,96.10 ⁻¹⁴	-3,5.10 ⁻¹⁸	-29,9.10 ⁻¹⁴	-33,6.10 ⁻¹⁴	89,2.10 ⁻¹⁴	-1,0.10 ⁻¹⁶
s_{12} c. g. s.	-12,65.10 ⁻¹⁴	+2,3.10 ⁻¹⁶	(petit)	(petit)	(-8,8.10 ⁻¹⁴)	(-1,0.10 ⁻¹⁶)
s_{33} c. g. s.	100,3.10 ⁻¹⁴	+1,7.10 ⁻¹⁶	(petit)	(petit)	104,1.10 ⁻¹⁴	0
s_{13} c. g. s.	-13,5.10 ⁻¹⁴	0	-15,9.10 ⁻¹⁴	-15,9.10 ⁻¹⁴	-29,4.10 ⁻¹⁴	(0)

Cet tableau est incomplet parce que nous n'avons pas mesuré s_{66}, s_{33} et s_{13} à des températures suffisamment élevées pour que, ξ ayant enfin pris une valeur nulle, la courbe expérimentale se confonde avec la courbe normale. La valeur absolue de la pente d'une courbe normale ne décroît pas quand T croît. La figure 25 montre qu'il faut aller assez haut en température pour que le quartz se conforme à cette règle.

Par ignorance de la vraie valeur, nous avons supposé nulles en phase β les pentes de s_{66} et s_{13} ; la pente de s_{12} se trouve alors égale à celle de s_{11} puisque $s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$.

Le tableau XXII groupe les valeurs de paramètre obtenues à l'aide de l'équation III-3 appliquée à diverses constantes.

Tableau XXII
Définition par diverses constantes d'un paramètre de transformation

t°C	200	250	300	350	400	450	500	520	540	550	560	565	570	574
ξ par l_x	0,9910	0,9822	0,9600	0,9352	0,888	0,829	0,722	0,652	0,566	0,514	0,443	0,395	0,347	$\Delta \xi = 0,24$
ξ par l_z	0,9910	0,9838	0,942	0,940	0,898	0,833	0,730	0,664	0,581	0,524	0,436	0,390	0,333	$\Delta \xi = 0,22$
ξ par s_{44}		0,984	0,971	0,940	0,899	0,840	0,740	0,683	0,602	0,548	(0,445)			$\Delta \xi = 0,26$
ξ par s_{66}		0,984		0,940	0,890	0,816	0,712	0,652	0,547	0,470	0,400		(0,290)	
η_d par d_{11}	0,995		(0,980)	0,972	0,952	0,921	0,869	0,830	0,780	0,746	0,704	0,672	0,608	
η_t par s_{14}		0,991	0,984	0,972	0,958	0,931	0,884	0,858	0,800	0,764	0,712	0,669	0,612	
t°C	575,5	580	585	590	600	625	650	700						
ξ par $l_x \cdot 10^3$	49	38	33	29	22,7	10,4	6,4	1,7						
$\xi \cdot 10^3$ par l_z	44	38,1	32,9	28,7	22,6									

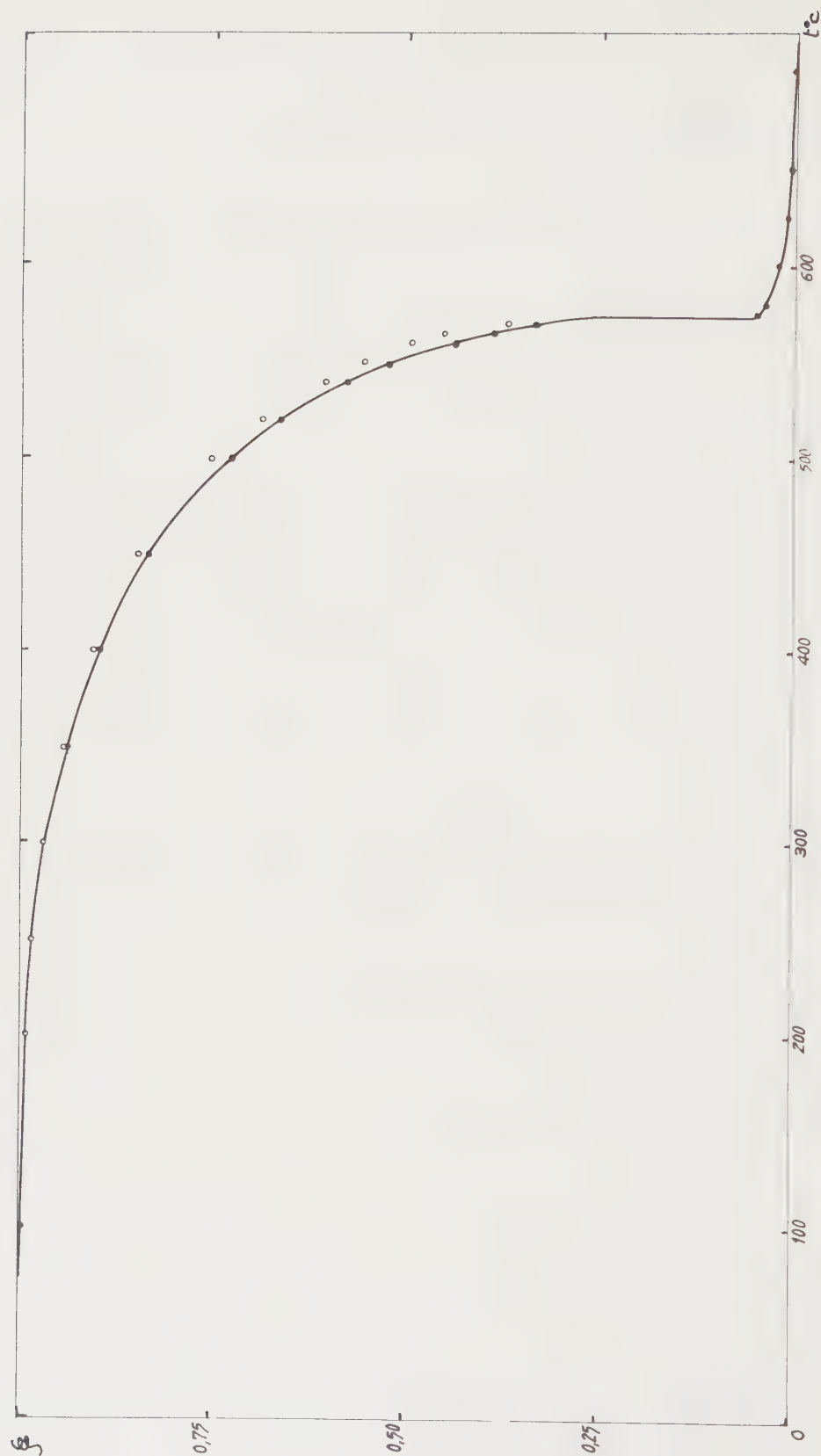


FIGURE 38 - Fonction $i(T)$. Les points $\circ$ représentent $i_e(T)$.

l_x, l_z, s_{44} et s_{66} ne conduisent pas à des fonctions ξ très différentes. Il en est d'ailleurs de même pour les propriétés optiques que nous n'avons pas fait figurer au tableau. d_{11} et s_{14} conduisent à deux fonctions tellement différentes de ξ que nous les avons appelées η_d et η_s . Il était bien évident a priori que des fonctions qui s'annulent à T ne nous seraient pas d'un grand secours pour expliquer des anomalies qui se font sentir bien au-delà de T_c . Nous en reparlerons plus loin. Le tableau XXIII groupe les valeurs de ξ qui nous ont paru les meilleures, c'est-à-dire celles qui sont issues des valeurs expérimentales les plus sûres.

Tableau XXIII
Paramètre ξ en fonction de la température

t°C	100	200	250	300	350	400	450	500	520	540	550	560	565	570	574
ξ	0,9968	0,9912	0,984	0,970	0,940	0,898	0,835	0,730	0,665	0,580	0,525	0,440	0,390	0,335	$\Delta \xi = 0,23$
t°C	575,5	580	585	590	600	625	650	700							
$\xi \times 10^3$	46	38	33	29	22,7	10,4	6,4	1,7							

La figure 38 lui correspond.

Cette fonction ξ jointe aux valeurs portées au tableau XXI permet de calculer par une équation du type (III-3) les constantes adiabatiques $s_{11}^\xi, s_{12}^\xi, s_{13}^\xi$ et s_{33}^ξ . La quantité Δs_{ij} qui intervient dans les relations d'Ehrenfest étant relative à une constante isotherme, s'obtient alors à partir de la quantité s_{ij} expérimentale par la relation.

$$\Delta s_{ij} = s_{ij} - s_{ij}^\xi + \frac{T}{\rho C_p} (\alpha_i \alpha_j - \alpha_i^\xi \alpha_j^\xi) \quad (\text{III-8})$$

Nous avons effectué les calculs nécessaires à la vérification des équations d'Ehrenfest pour un grand nombre de température. Les valeurs des s_{ij}, α_i, C_p à ces températures ont été obtenues par interpolation entre les valeurs expérimentales figurant aux tableaux de la II^e partie ; elles figurent au tableau XX bis.

Au tableau XXIV figurent $\Delta s_{11}, \Delta s_{12}, \Delta s_{13}, \Delta s_{33}, \Delta \alpha_x$ et $\Delta \alpha_z$ si laborieusement obtenues.

Tableau XXIV
Quantités relatives aux équations d'Ehrenfest

t°C	200	250	300	350	400	450	500	520	540	550	560
$\Delta \alpha_x \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	1,7	3,3	5,0	7,6	10,8	16,5	26,4	34,5	46,0	57,0	72,6
$\Delta s_{11} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	1,9	2,9	4,5	6,6	9,7	15,2	24,8	32,5	44,1	55,8	73,2
$\Delta s_{12} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	2,0	2,64	4,4	6,3	9,6	15,45	25,5	33,05	44,95	57,35	74,3
$\Delta \alpha_z \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	1,0	2,27	3,25	4,6	6,7	10,9	16,5	20,1	28,2	34,4	44,5
$\Delta s_{33} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	0,64	0,84	1,53	2,31	3,57	5,8	9,5	11,7	16,5	20,3	25,8
$\Delta s_{13} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	1,01	1,74	2,43	3,9	5,55	8,8	15,2	20,1	36	37,2	48,4
t°C	565	570	577	580	583	585	590	600	625	650	
$\Delta \alpha_x \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	89,5	135,5	19,0	9,8	7,8	6,8	5,3	3,8	1,6	0,8	
$\Delta s_{11} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	91,0	133,6	27,2	11,5	8,7	7,4	5,35	3,8	2,1	1,25	
$\Delta s_{12} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	92,0										
$\Delta \alpha_z \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	54,1	82,5	10,9	6,0	4,9	4,4	3,4	2,4	1,35	(0,8)	
$\Delta s_{33} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	31,0	45,4	6,8	5,1	3,9	3,4	2,4	1,63	6,87	(0,48)	
$\Delta s_{13} \cdot 10^{14} \text{ c. g. s.}$	59,2	87,1	-3,3	7,1	5,3	4,35	3,4	2,24	1,19	(0,7)	

Au tableau XXV figurent les quantités Δs_{13}^2 , Δs_{11} , Δs_{33} , $T \frac{\Delta \alpha_x^2}{\Delta s_{11}}$ et $T \frac{\Delta \alpha_z^2}{\Delta s_{33}}$

Tableau XXV
Vérifications de relations d'Ehrenfest

t°C	200	250	300	350	400	450	500	520	540	550	560
$\Delta s_{13}^2 \cdot 10^{28}$ c. g. s.	1,02	3,03	5,90	15,2	30,8	77,4	231	404	936	1380	2344
$\Delta s_{11} \cdot \Delta s_{33} \cdot 10^{28}$ c. g. s.	1,22	2,46	6,90	15,2	34,6	87,7	236	380	730	1130	1890
$T \frac{\Delta \alpha_z^2}{\Delta s_{33}} \cdot 10^4$ cal. g. ⁻¹	6,7	29,2	36,1	52,9	77,0	137	205	253,5	363	447	596
$T \frac{\Delta \alpha_x^2}{\Delta s_{11}} \cdot 10^4$ cal. g. ⁻¹	6,4	17,6	29,5	49,7	76,6	119	200,5	270	364	447	560
t°C	565	570	577	580	583	585	590	600	625		
$\Delta s_{13}^2 \cdot 10^{28}$ c. g. s.	3505	7590	11,0	50,4	28,5	18,9	11,7	5,02	1,42		
$\Delta s_{11} \cdot \Delta s_{33} \cdot 10^{28}$ c. g. s.	2821	6065	185,0	58,6	33,9	25,1	12,8	6,2	1,83		
$T \frac{\Delta \alpha_z^2}{\Delta s_{33}} \cdot 10^4$ cal. g. ⁻¹	740	1184			49,7		39	29,1	19		
$T \frac{\Delta \alpha_x^2}{\Delta s_{11}} \cdot 10^4$ cal. g. ⁻¹	689	1086			56,5		43	31,3	10		

On devrait avoir :

$$\Delta s_{11} = \Delta s_{12} \quad (a)$$

$$\Delta s_{13}^2 = \Delta s_{11} \Delta s_{33} \quad (b)$$

$$T \frac{\Delta \alpha_x^2}{\Delta s_{11}} = T \frac{\Delta \alpha_z^2}{\Delta s_{33}} = (C_p - C_p^\xi) \quad (c) \quad (III-9)$$

La relation (a) est assez bien vérifiée.

La relation (b) est à peu près vraie de 200° à 520° ; elle est déjà assez fautive de 520° à 570°, sans doute parce que nous avons appliqué sans précaution les calculs numériques de Love et Denisson au calcul d'un module de Poisson $-\frac{s_{13}}{s_{33}}$ négatif ; enfin, entre 574°C et 578°C elle est catastrophiquement fautive puisque, comme nous l'avons déjà signalé (figure 18), la courbe s_{13} se refuse à avoir la forme lambda.

La quantité $T \frac{\Delta \alpha_x^2}{s_{11}}$ que nous appellerons ΔC_p^* pour rappeler qu'elle provient uniquement de mesures relatives à la direction Ox est assez correctement voisine de la quantité analogue ΔC_p^z . ΔC_p^* est calculée avec plus de précision que ΔC_p^z car $\Delta \alpha_x > \Delta \alpha_z$ et $\Delta s_{11} > \Delta s_{33}$. C'est donc plutôt elle qu'il faut comparer à ΔC_p , mais une bonne définition de C_p^ξ nous manque ; nous en reparlerons un peu plus loin. A l'inverse de notre méthode habituelle, la figure 27 montre la courbe C_p^z calculée par l'équation :

$$C_p^\xi = C_p - \Delta C_p^* \quad (III-10)$$

Cette courbe raccorde la courbe de C_p en phase α à la courbe C_p en phase β d'une façon qui est, nous le montrerons, assez vraisemblable.

Conclusion

Au prix de calculs assez fastidieux quelques résultats pratiques inattendus ont été obtenus.

Par exemple une bonne connaissance de la seule courbe de dilatation suivant Ox ou Oz est suffisante pour calculer avec une honnête précision la différence entre la chaleur spécifique du quartz et celle du verre de silice, dans une grande partie du domaine de transformation, et même la discontinuité d'entropie à T.

En résumé, si la vérification des relations III-9 est jugée satisfaisante, on peut y trouver une justification a posteriori de l'hypothèse qu'une seule fonction était suffisante à décrire l'évolution depuis leur valeur α jusqu'à leur valeur β des constantes $l_x, l_z, \alpha_x, \alpha_z, s_{11}, s_{12}, s_{13}$ et s_{33} . Ainsi se trouve aussi validée notre méthode d'itération (itération n'est pas un euphémisme pour truquage) qui consistait à supposer vraies une relation d'Ehrenfest et l'équation III-6 pour préciser $\xi(T)$ dans les domaines délicats.

De plus $\xi(T)$ décrit assez correctement l'évolution de s_{44} , s_{66} et des propriétés optiques.

Ainsi se trouve justifiée l'introduction du paramètre auxiliaire $\xi(p, T)$ qui nous a permis d'établir les équations I-53 analogues à celles d'Ehrenfest.

Le comportement de s_{13} entre T_c et $T_c + 4^\circ$ est un phénomène intéressant puisqu'imprévu, mais sa signification nous échappe. Nous pouvons donc avoir l'espoir de décrire et d'expliquer la transformation avec un seul paramètre microscopique, mais nous devons nous attendre à des phénomènes un peu plus complexes aux températures immédiatement supérieures à T_c .

C - INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA FONCTION $\xi(T, p_x, p_z)$

Nous n'avons fait aucune expérience permettant d'atteindre directement $\frac{\partial \xi}{\partial p_i}$ mais les chiffres du tableau XXIV nous permettent de calculer les quantités définies par l'équation (I-52) ; en effet :

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p_x}\right)_\xi = \frac{\Delta s_{11}}{\Delta \alpha_x} \quad \left(\frac{\delta T}{\delta p_z}\right)_\xi = \frac{\Delta s_{33}}{\Delta \alpha_z} \quad (\text{III-11})$$

$\left(\frac{\delta T}{\delta p_i}\right)_\xi$ a une signification physique simple : si on applique au quartz une pression δp_i , la valeur de ξ est modifiée et il faut augmenter la température de δT pour que ξ reprenne la valeur qu'il avait avant l'application de δp_i .

Le tableau XXVI montre l'évolution de ces quantités en fonction de T. Supposons qu'on applique une pression hydrostatique δp au quartz :

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_\xi = 2 \left(\frac{\delta T}{\delta p_x}\right)_\xi + \left(\frac{\delta T}{\delta p_z}\right)_\xi \simeq 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C c. g. s.}$$

$$\text{Ainsi } \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_\xi \simeq 4 \cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ c. g. s.}$$

Tableau XXVI
Evolution de la chaleur spécifique et de ξ à pression ou volume constant

$t^\circ\text{C}$	300	400	450	500	520	540	550	560	565	570	590
$(C_p - C_v) \cdot 10^4 \text{ cal. g}^{-1}$	51,2	81	III	168	216	292	363	462	570	915	
$\frac{(\partial \xi / \partial T)_c}{(\partial \xi / \partial T)_\xi}$	0,59	0,55	0,50	0,42	0,38	0,32	0,30	0,24	0,23	0,20	
$\left(\frac{\delta T}{\delta p_x}\right)_\xi \cdot 10^8 \text{ } ^\circ\text{C c. g. s.}$	0,893	0,895	0,923	0,941	0,941	0,973	0,978	1,009	1,017	0,986	1,01
$\left(\frac{\delta T}{\delta p_z}\right)_\xi \cdot 10^8 \text{ } ^\circ\text{C c. g. s.}$	0,471	0,535	0,530	0,575	0,583	0,587	0,590	0,580	0,573	0,550	0,71
$\frac{T \alpha'_x}{K_\xi} \cdot 10^4 \text{ cal. g}^{-1}$	33	33	29	24	20	16	13	8	6	4	

D'autre part, la pression δp nécessaire pour maintenir le volume constant quand on élève la température de δT est donnée par

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (\text{III-12})$$

A 200°C par exemple

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v \simeq 1,6 \cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ c. g. s.}$$

On a donc

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v < \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_\xi$$

La transformation peut donc commencer à volume constant. C_v doit-elle aussi présenter une anomalie ?

Dans le cas d'un corps ayant l'anisotropie du quartz les pressions en Ox et en Oz nécessaires pour maintenir constantes les dimensions suivant Ox et Oz quand on élève la température de δT sont données par :

$$\left(\frac{\delta p_x}{\delta T}\right)_x = \alpha_x (c_{11} + c_{12}) + c_{13} \alpha_z \quad \left(\frac{\delta p_z}{\delta T}\right)_z = 2 c_{13} \alpha_x + c_{33} \alpha_z \quad (\text{III-13})$$

et la différence entre chaleurs spécifiques à pression constante C_p et à dimensions constantes C_v sera :

$$C_p - C_v = 2 T \alpha_x \left(\frac{\delta p_x}{\delta T} \right)_\xi + T \alpha_z \left(\frac{\delta p_z}{\delta T} \right)_\xi \quad (\text{III-14})$$

Les valeurs numériques figurent au tableau XXVI. Les valeurs $C_p - C_v$ sont d'ailleurs très voisines de celles qu'on obtient en appliquant la formule classique relative aux solides isotropes :

$$C_p - C_v = T \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad (\text{I-9})$$

Nous avons également calculé le rapport des quantités $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_v$ et $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p$; il diminue quand T tend vers T_c ; l'anomalie ΔC_v de C_v ne peut donc être qu'une fraction de ΔC_p . On a

$$\Delta C_v = C_v - C_v^\xi \quad (\text{III-15})$$

$$C_v = C_p - \frac{T \alpha^2}{\kappa} \quad (\text{III-16})$$

$$\Delta C_v = \Delta C_p - (C_p - C_v) + T \frac{\alpha^2_\xi}{\kappa_\xi} \quad (\text{III-17})$$

Pour ΔC_p nous nous servons des quantités ΔC_p^x du tableau XXV.

Le tableau XXVII permet de comparer ΔC_p à ΔC_v .

Tableau XXVII
Anomalies de C_p et C_v liées à la transformation

$t^\circ\text{C}$	300	400	450	500	520	540	550	560	565	570
$\Delta C_p^x \cdot 10^4 \text{ cal. g.}^{-1}$	29,5	77	119	200,5	270	364	447	560	689	1086
$\Delta C_v \cdot 10^4 \text{ cal. g.}^{-1}$	10,3	29	37	57	74	88	97	106	125	175

Ainsi le changement de configuration décrit par l'évolution de ξ a pour conséquence une modification du volume ; si on empêche cette conséquence de se manifester, ξ évolue moins vite quand T varie, mais évolue tout de même, sauf peut-être à T_c .

La comparaison du rapport $\frac{\Delta C_v}{\Delta C_p}$ au rapport $\frac{(\partial \xi / \partial T)_v}{(\partial \xi / \partial T)_p}$ sera intéressante quand nous analyserons l'entropie de transformation.

Volume et entropie présentent des discontinuités Δv et ΔS à la température T_c .

D'après Moser $\Delta S = 2,23 \cdot 10^5 \text{ erg}^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$

D'après nos mesures $\frac{\Delta v}{v} = 4,9 \cdot 10^{-3}$

Donc d'après la formule de Clapeyron (I-40) :

$$\frac{dT_c}{dp} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ }^\circ\text{C c. g. s.}$$

Ce chiffre est en accord convenable avec le chiffre expérimental de Gibson (cf. II^e partie). D'autre part, la valeur calculée $\left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_\xi$ qui vaut, à 570°C , $2,52 \cdot 10^{-8} \text{ }^\circ\text{C c. g. s.}$ n'en est pas très éloignée.

Cela signifie que la discontinuité de la courbe $\xi(T)$ intervient au moment où ξ a atteint approximativement une certaine valeur, quelle que soit la pression à laquelle on réalise l'expérience.

Il est très probable que $\frac{\partial \xi}{\partial p}$ devienne comme $\frac{\partial \xi}{\partial T}$ infinie à T_c . Les constantes isothermes $s_{11}^T, s_{12}^T, s_{13}^T, s_{33}^T$ doivent donc être infinies aussi à ce moment. Mais il faudrait une parfaite homogénéité de température dans l'échantillon pour qu'on puisse observer cette valeur infinie. En fait Perrier et Mandrot (38) ont observé des maxima égaux à $317,6 \cdot 10^{-14} \text{ c. g. s.}$ pour s_{11}^T et $169,3 \cdot 10^{-14} \text{ c. g. s.}$ pour s_{33}^T .

L'amplitude des discontinuités Δv et ΔS varie avec la pression. Pour un corps isotrope, on a :

$$\Delta v(\delta p) = \Delta v(o) + (\kappa_1 - \kappa_2) \delta p + (\alpha_2 - \alpha_1) \delta T_c \quad (\text{III-18})$$

$$\Delta S(\delta p) = \Delta S(o) + (\alpha_1 - \alpha_2) \delta p + \frac{1}{T} (C_2 - C_1) \delta T_c$$

Ainsi, comme l'a montré Bridgman (12), si on connaît le coefficient de dilatation et la compressibilité de part et d'autre de T_c , l'étude de la courbure de la fonction $T_c = f(p)$ peut donner $C_2 - C_1$ qui est difficile à mesurer.

En effet,
$$\frac{dT_c}{dp}(p) = \frac{\Delta v(p)}{\Delta S(p)} = \frac{\Delta v_o}{\Delta S_o} (1 + ap) \quad (\text{III-19})$$

et
$$T_c(p) \simeq T_c(o) + \frac{\Delta v_o}{\Delta S_o} p \left(1 + \frac{ap}{2}\right) \quad (\text{III-20})$$

où a est un coefficient dépendant de $\frac{\Delta v_o}{\Delta S_o}$, $\kappa_1 - \kappa_2$, $C_1 - C_2$, $\alpha_1 - \alpha_2$. D'après nos expériences pour $p = 3000 \text{ kg/cm}^2$, le terme $\frac{ap}{2}$ est seulement de l'ordre de 10^{-2} , donc bien difficile à mesurer aussi.

D - FONCTION $\eta(T)$ DEFINIE PAR s_{14} et d_{11}

Si on applique aux constantes s_{14} et d_{11} la méthode qui nous a fourni la fonction $\xi(T)$ à l'aide d'une quelconque des constantes l_x , l_z , s_{44} , s_{66} , etc., on obtient deux fonctions $\eta_s(T)$ et $\eta_d(T)$ assez voisines l'une de l'autre (tableau XXII et figure 39), mais nettement distinctes de $\xi(T)$. s_{14} et d_{11} sont les deux constantes qui s'annulent à 574°C ; simultanément l'axe optique de ternaire devient sénnaire.

Les deux fonctions $\eta(T)$ passent à T_c d'une valeur voisine de 0,5 à la valeur zéro de façon discontinue.

Les expériences relatives au quartz α maculé que nous avons signalées à propos des mesures de d_{11} montrent bien que nous ne mesurons qu'une valeur moyenne macroscopique de s_{14} et d_{11} .

Nous verrons plus loin qu'on peut considérer η comme un paramètre d'ordre "à grande distance", terme souvent utilisé à propos des alliages, et du ferromagnétisme.

Dans le domaine des températures immédiatement supérieures à T_c on peut supposer que les zones ordonnées sont encore assez grandes (ξ n'est pas encore nul) ; l'application d'un champ électrique suivant Ox aura tendance à provoquer des contractions ou des dilatations dans cette direction suivant la polarité de ces zones. Cela peut se traduire par des anomalies de constante diélectrique dans les domaines de fréquences des anomalies élastiques. De même, des anomalies se manifestent encore dans le paramagnétisme des ferromagnétiques au-dessus du point de Curie (54).

Gagnebin (55) a observé des phénomènes anormaux dans la constante diélectrique ϵ_x au voisinage de T_c . Les expériences méritent d'être reprises dans le domaine des hautes fréquences où les mesures élastiques ne sont pas encore possibles.

La figure 38 montre que $\eta_d^2(T)$ n'est pas très différente de $\xi(T)$. ξ peut être définie à l'aide de l'évolution des constantes élastiques qui dépendent de la position de chaque atome par rapport à ses voisins, donc de l'ordre "local".

E - EFFET DE LA TRANSFORMATION SUR LE SPECTRE DE VIBRATION -

A propos de la vérification des équations d'Ehrenfest nous n'avons pas approfondi la question du calcul de C_p^c probablement assez voisin de la chaleur spécifique de la silice vitreuse.

Mais si les modifications du spectre agissent peu sur C_p qui à 500° vaut déjà 5/6 de sa valeur en régime d'équipartition (figures 27 et 28), elles agissent fortement sur le bilan d'entropie de la transformation et c'est la raison pour laquelle nous allons essayer de les préciser.

C'en est qu'en phase α , entre 0°K et 400°K , que C_p donne des renseignements sur le spectre ; entre 400°K et 800°K , l'entropie de transformation, dont nous ne savons pas a priori si elle est vibrationnelle ou configurationnelle, déforme totalement la courbe ; au-dessus de 800°K , on est très près du régime d'équipartition et les indications données par C_p sur le spectre de vibration du quartz β sont très imprécises.

Pour représenter C_v à basse température, Forsterling (46) se sert d'un spectre acoustique de type Debye associé à une température $\theta_0 = 530^\circ\text{K}$ et de deux types de fréquences d'Einstein correspondant aux

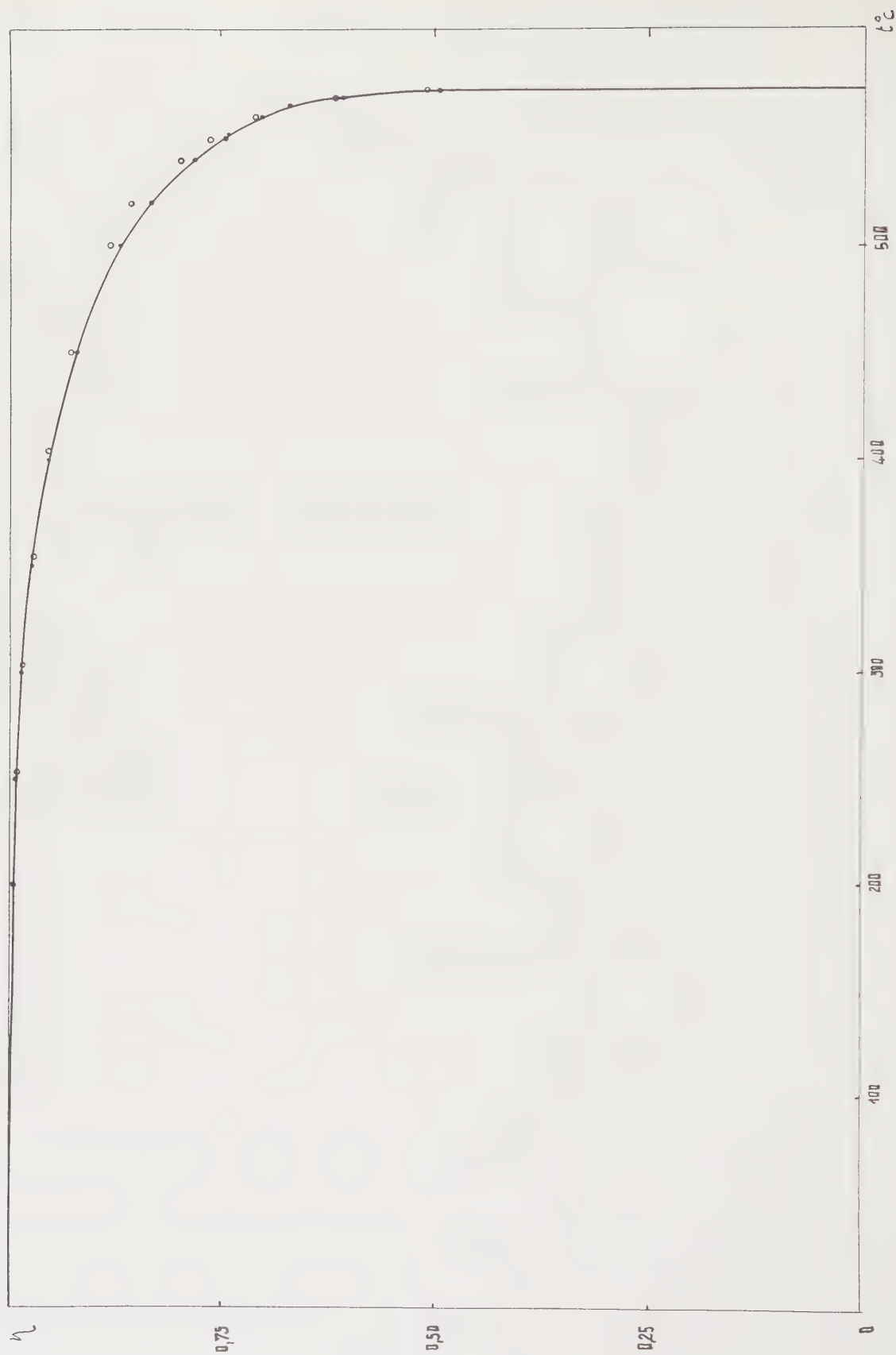


FIGURE 39 - Fonction $\eta(T)$ calculée à partir de d_i ; (●) ou à partir de g_{11} (○).

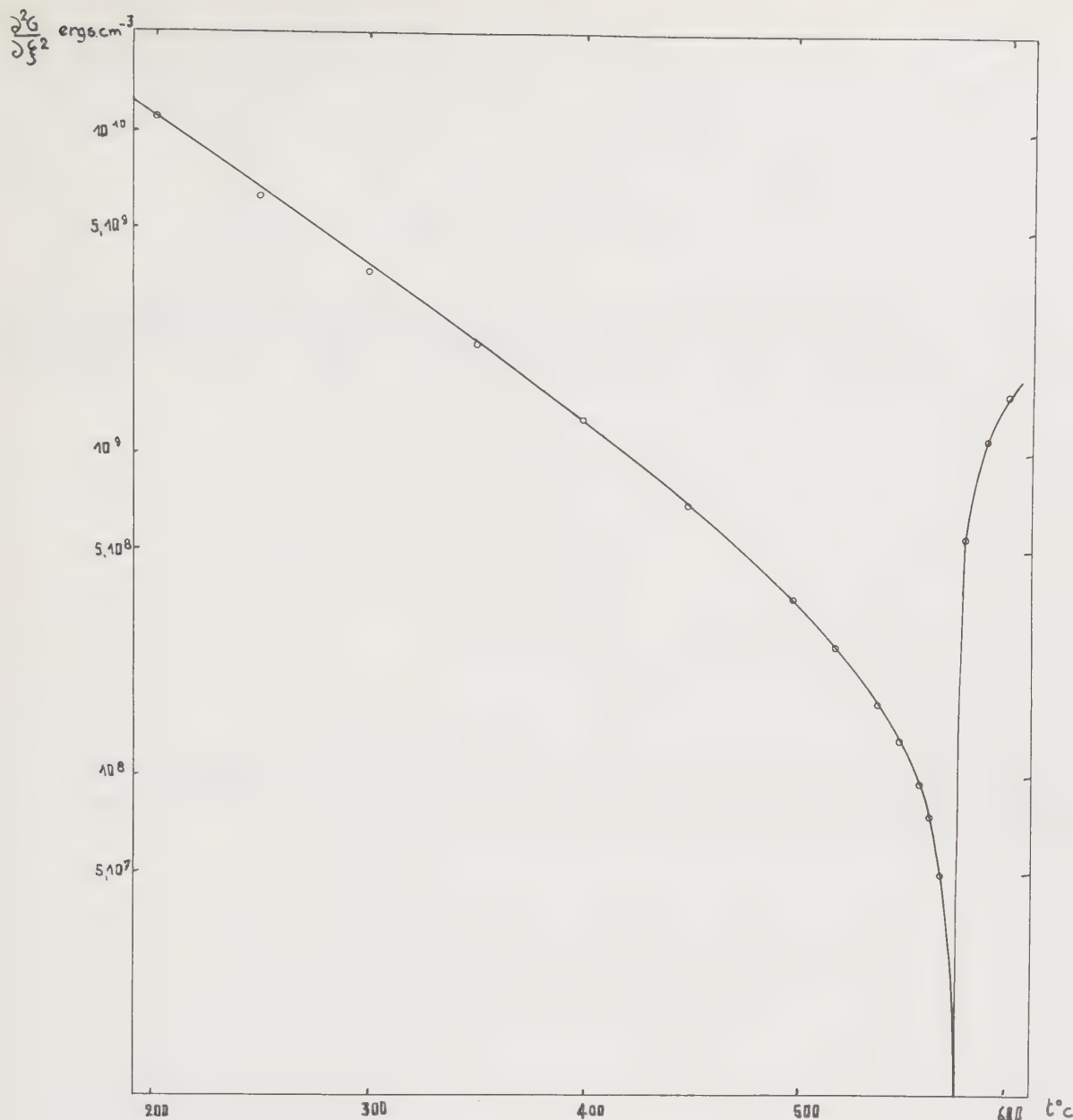


FIGURE 40 - Quantité $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T}$ en fonction de la température.

longueurs d'onde infra-rouges $\lambda = 26 \mu$ ($\theta_E = 556^\circ K$) et $\lambda = 10,7 \mu$ ($\theta_E = 1350^\circ K$) mesurées par la méthode des Reststrahlen.

L'influence de T sur le spectre Raman du quartz a été étudiée par Naramayaswami (67). Les raies qu'on peut suivre de $20^\circ C$ à $660^\circ C$ ne subissent qu'une légère baisse de fréquence, à l'exception de la raie de 127 cm^{-1} ($20^\circ C$) qu'on trouve à 97 cm^{-1} ($660^\circ C$).

De l'évolution des fréquences optiques en fonction de v seulement, nous ne savons rien. Fréquences optiques et constantes élastiques ne sont pas sans relation comme le montre le travail de Saksena (57) où il calcule avec une honnête précision les c_{ij} à partir des fréquences Raman en considérant quatre constantes de force liées respectivement aux élongations des liaisons O-O et Si-O et aux déformations des angles Si-O-Si et O-Si-O.

On peut espérer que la transformation aura même influence relative sur les fréquences optiques et sur la fréquence moyenne acoustique. Pour le vérifier, proposons-nous par exemple de calculer le coefficient de dilatation en phase α à partir des quantités expérimentales $\frac{\log c_{ij}}{\log v}$, comme nous l'avons fait à propos du germanium dans la 1^{ère} partie.

Pour obtenir une vitesse moyenne des ondes acoustiques (cf. I-40), nous utilisons les directions Ox, Oy, Oz en attribuant un poids double aux vibrations transversales :

$$\bar{\gamma} = - \frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \log v} = - \frac{1}{18} \left(\frac{\partial \log c_{33}}{\partial \log v} + 2 \frac{\partial \log c_{11}}{\partial \log v} + 4 \frac{\partial \log c_{44}}{\partial \log v} + 2 \frac{\partial \log c_{66}}{\partial \log v} \right) \quad (\text{III-21})$$

On trouve, avec les chiffres du tableau, $\gamma \simeq 0,53$.

A 100°C, le γ expérimental défini par I-24 vaut 0,65. Avec les mêmes incertitudes que dans le cas de l'équation III-21 on peut étudier sous une forme simplifiée l'influence du paramètre de transformation ξ sur le spectre de vibration, et définir un coefficient $\bar{\gamma}_\xi$:

$$\bar{\gamma}_\xi = - \frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \xi} \quad (\text{III-22})$$

En se servant des valeurs du tableau XXI, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log c_{11}}{\partial \xi} &= -3,6 \cdot 10^{-1} & \frac{\partial \log c_{33}}{\partial \xi} &= -1,9 \cdot 10 \cdot 10^{-1} & \frac{\partial \log c_{44}}{\partial \xi} &= +3,5 \cdot 10^{-1} \\ \frac{\partial \log c_{66}}{\partial \xi} &= -1,2 \cdot 10^{-1} & \text{et } \bar{\gamma}_\xi &= +1,4 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Ainsi, d'après ce calcul, les fréquences propres du quartz β seraient en moyenne un peu plus basses que celles du quartz α .

En phase β , c_{44} augmente assez vite avec la température ; un calcul analogue, appliqué cette fois aux quantités $\frac{d \log c_{11}}{dT}$, montre que les fréquences propres augmentent en moyenne avec la température ; à 700°C, on a

$$\frac{d \log \bar{v}}{dT} \simeq 1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Ceci se traduit par des contributions négatives δC_p à la chaleur spécifique :

$$\delta C_p = C_p - C_v = - TC_v \frac{d \log \bar{v}}{dT} \quad (\text{I-21'})$$

Sur les figures 27 et 28, on voit que la courbe C_p relative au quartz β est au-dessous de celle de la silice vitreuse. Pour celle-ci on a :

$$\frac{d \log \bar{v}}{dT} \simeq 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

En phase α , vers 0°C, on a

$$\frac{d \log \bar{v}}{dT} \simeq -0,3 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

et la contribution δC_p est alors positive.

Nous citons ces résultats pour montrer qu'il n'est pas nécessaire de supposer que la transformation α - β pousse le spectre vers les hautes fréquences pour expliquer que la C_p de la silice est inférieure à celle du quartz α et supérieure à celle du quartz β aux températures correspondantes.

En conclusion, il semble que la transformation modifie peu le spectre de vibration. La valeur trouvée pour $\bar{\gamma}_\xi$ laisse présager un faible décalage vers les basses fréquences.

F - ENERGIE ET ENTROPIE ASSOCIEES A LA TRANSFORMATION -

Plutôt que de calculer C_p de façon plus ou moins arbitraire, nous avons jugé plus sûr d'utiliser directement les quantités ΔC_p définies par l'équation III-9 et figurant au tableau XXV. Les variations d'énergie ΔU et d'entropie ΔS se calculent ainsi :

$$\Delta U(T) = \int_0^T \Delta C_p^x(T) dT \quad (\text{III-23})$$

$$\Delta S(T) = \int_0^T \Delta C_p^x(T) \frac{dT}{T} \quad (\text{III-24})$$

Le tableau XXVI donne les résultats de ces calculs. La figure 44 montre $\Delta S(T)$, la figure 41 montre $\Delta U(\xi)$. L'énergie totale de transformation vaut $7,22 \text{ cal. g}^{-1}$ et l'entropie totale $9,26 \cdot 10^{-3} \text{ cal. g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. La part vibrationnelle ΔS_v de cette entropie vaut d'après l'équation I-21

$$\Delta S_v = \bar{\gamma}_\xi C_v$$

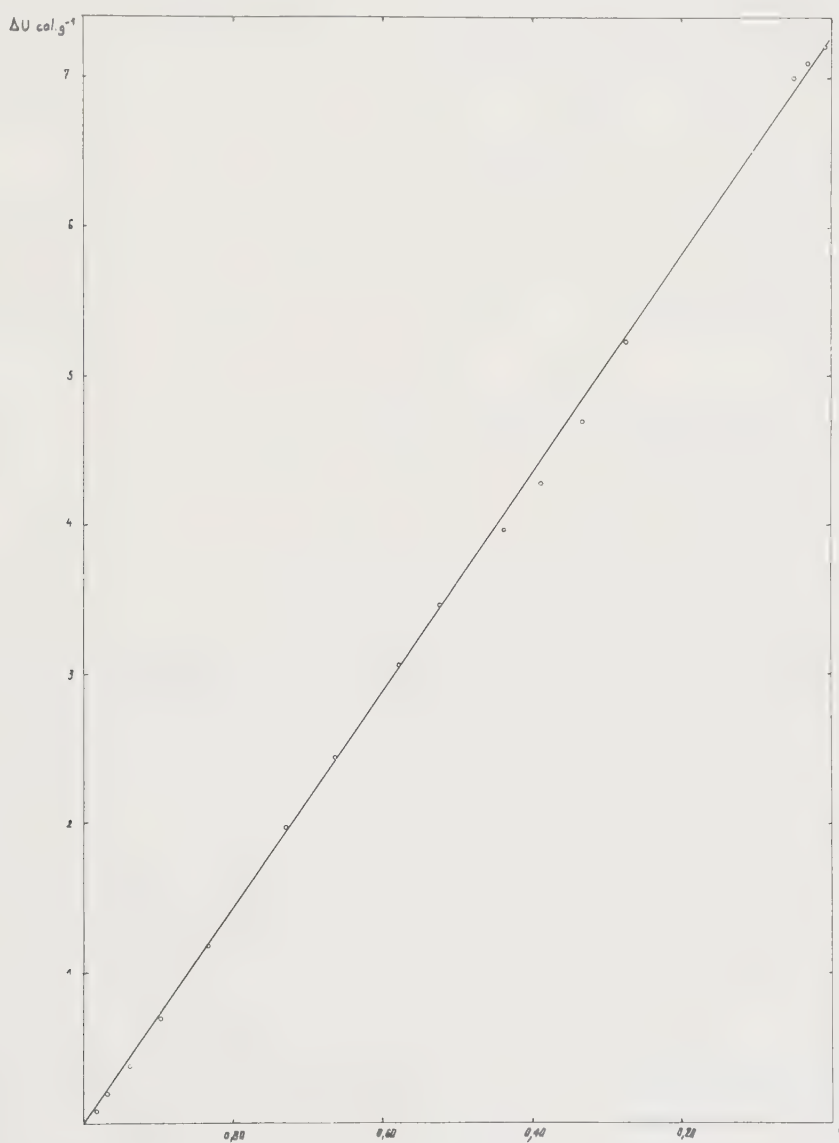


FIGURE 41 - Variation d'énergie interne associée à la transformation en fonction du paramètre ξ .

Tableau XXVIII

Variations d'énergie et d'entropie associées à la transformation α - β

t°C	200	250	300	350	400	450	500	520	540	550
ΔU cal. g ⁻¹	0,015	0,080	0,197	0,392	0,707	1,19	1,98	2,45	3,07	3,47
$\Delta S \cdot 10^3$ cal. °C ⁻¹ . g ⁻¹	0,033	0,16	0,38	0,70	1,19	1,88	2,93	3,53	4,31	4,80
t°C	560	565	570	574 ^e	574 ^e	585	595	626	675	
ΔU cal. g ⁻¹	3,97	4,28	4,71	5,23	7,03	7,10	7,14	7,21	7,225	
$\Delta S \cdot 10^3$ cal. °C ⁻¹ . g ⁻¹	5,42	5,79	6,30	6,91	9,03	9,12	9,17	9,24	9,26	

Dans la zone de transformation, C_v vaut environ 0,25 cal. g⁻¹°C⁻¹. Avec la valeur trouvée plus haut pour $\bar{\gamma}_\xi$, ΔS_v vaudrait environ 3,5 . 10⁻³ cal. g⁻¹ . °C⁻¹.

Nous avons déjà dit combien peu sûre est cette valeur de $\bar{\gamma}_\xi$. Les phénomènes de transformation ont lieu dans un grand intervalle de température ; les spectres des phases α et β sont influencés différemment par cette variable ; aussi est-il vraisemblable que ce type d'entropie intervienne dans le bilan d'énergie utilisable, mais nous n'avons pas jusqu'ici de raison de supposer que toute l'entropie observée est vibrationnelle.

G - STRUCTURE DU QUARTZ - PARAMETRE MICROSCOPIQUE -

Les équations et les résultats numériques que nous avons présentés à propos de la vérification des équations d'Ehrenfest nous permettent de calculer $\frac{\partial U}{\partial \xi}$, $\frac{\partial S}{\partial \xi}$ et $\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}$ à toute température.

En faisant de plus une hypothèse sur la dépendance en ξ des chaleurs spécifiques C_p^ξ on peut atteindre $\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}$ par l'équation

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \frac{d\xi}{dT} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_T = \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \frac{d\xi}{dT} + \frac{1}{T} \frac{\partial C_p^\xi}{\partial \xi} \quad (\text{III-25})$$

et calculer ensuite $\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2}$.

Mais pour présenter une explication des phénomènes décrits, c'est une démarche inverse qu'il faudrait adopter.

Après avoir imaginé, à l'échelle microscopique, un schéma conduisant de la configuration α à la configuration β , il faudrait choisir un paramètre x , décrivant l'évolution de l'édifice cristallin, d'une forme à l'autre, qui permette sans trop de difficultés le calcul de l'énergie libre. Une équation I-44 nous donnerait alors la fonction $x(T)$. Il ne resterait qu'à relier cet x à nos ξ ou η pour retomber dans le domaine macroscopique de notre étude.

Les travaux de Bragg et Gibbs (58) confirmés par ceux de Saksena (57) ont permis à ces auteurs de préciser la position des atomes Si et O en phase β et des atomes Si en phase α (figure 42).

La maille élémentaire comporte 3 SiO₂ en phases α et β .

En phase β , l'axe optique est axe de symétrie d'ordre 6 et les projections des positions moyennes des atomes Si sur un plan xOy sont les sommets d'un système d'hexagones réguliers.

En phase α , ces hexagones ne sont plus réguliers, l'axe optique n'est plus que ternaire. Les 3 axes joignant les sommets opposés des hexagones ont alors une orientation. La figure 42 montre les deux formes que peut prendre, en phase α , un même hexagone régulier en phase β .

Les déplacements des positions moyennes des projections des atomes Si indiquées sur cette figure sont les seuls compatibles avec les propriétés de symétrie du quartz α ; mais l'échelle peut changer, c'est-à-dire le paramètre cristallin a . Sur la figure 43 on voit de quelle façon chaque Si est commun à deux triangles équilatéraux, considérons un tel triangle au cours de la transition β - α .

Les sommets A' B' C' se déplacent de quantités égales AA' = BB' = CC' = r le long des axes cristallographiques FH, HG et GF.

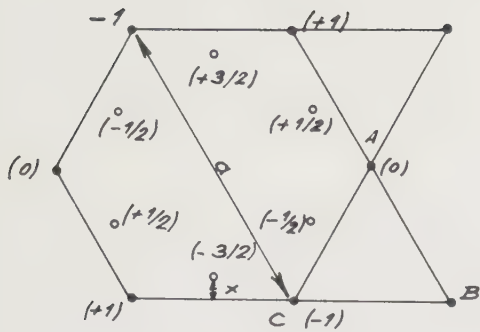


FIGURE 42 a - Quartz β . Projections sur un plan xOy . $\bullet$: Silicium ; $\circ$: oxygène. Altitudes en unités $\frac{C}{3}$.

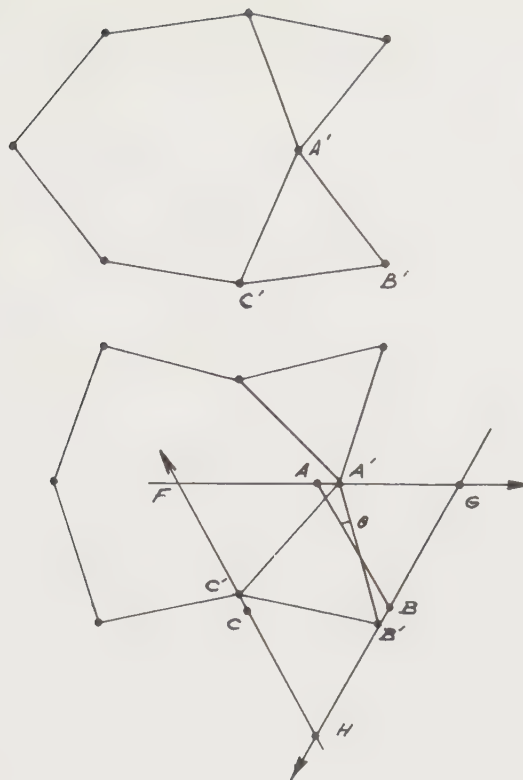


Figure 42 b - Quartz α .



FIGURE 43 - Positions des silicium dans le quartz α . Altitudes $\bullet$: $-\frac{C}{3}$; $\odot$: zéro ; $\circ$: $+\frac{C}{3}$.

Le nouveau triangle A'B'C' est également équilatéral. Il se déduit de ABC par une rotation d'angle ϑ et une dilatation que nous allons calculer.

Le côté du triangle FGH est égal au paramètre cristallin a .

La quantité r est fonction impaire de ϑ . La quantité $\frac{A'B'}{a}$ est fonction paire de ϑ .

$$\text{Au 1}^{\text{er}} \text{ ordre près, } \frac{r}{a} = \frac{\vartheta}{2\sqrt{3}} \quad (\text{III-26})$$

$$\text{Au 2}^{\text{e}} \text{ ordre près } A'B' = \frac{a}{2} \left(1 + 6 \frac{r^2}{a^2} \right) \quad (\text{III-27})$$

D'après les études de rayons X, ϑ vaut 8° à la température ordinaire, et zéro à 600°C . Pour $\vartheta = 8^\circ$, on trouve $\frac{r}{a} = 4.10^{-2}$.

Ainsi, entre 20°C et 600°C $\frac{A'B'}{a}$ décroît d'environ 1.10^{-2} en valeur relative ; mais a augmente de $+1.7.10^{-2}$, donc la valeur réelle de la projection sur xOy de la distance entre Si voisins augmente de $0.7.10^{-2}$; la projection de la même distance sur l'axe optique Oz augmente de 1.10^{-2} .

La raie Raman de 207 cm^{-1} dont l'évolution en fonction de T a été mesurée par Nedungadi (65) correspond d'après Saksena (66) aux vibrations des atomes Si dans les plans xOy, qui sont précisément celles qui modifient r . D'après Nedungadi, "la raie 207 a un comportement exceptionnel, s'élargissant énormément à plus haute température et de façon dissymétrique par rapport à sa position de départ, et finalement disparaissant dans le fond continu à l'approche de T_c ".

Les "macles électriques" que nous avons décrites sont des juxtapositions d'éléments de quartz dans lesquels $\bar{r}$ n'a pas le même signe.

De toutes les constantes que nous avons mesurées, seules s_{14} et d_{11} ont des signes contraires de part et d'autre d'une telle macle.

s_{14} et d_{11} sont des fonctions impaires de la grandeur r .

Au contraire U , v , C_p , s_{11} , s_{44} , etc. seront des fonctions paires de r . Les vérifications numériques des hypothèses sur la nature de l'entropie de transformation que nous allons examiner resteront aléatoires tant qu'une étude aux rayons X de la fonction $r(T)$ n'aura pas permis de préciser la relation entre notre fonction expérimentale $\eta(T)$ et la fonction $r(T)$.

La complexité des calculs permettant d'atteindre par voie théorique les constantes piézoélectriques laisse présager que η n'est pas simplement proportionnel à r . De même il est peu vraisemblable que ξ soit simplement proportionnelle à r^2 .

Pourtant, nous avons trouvé expérimentalement $\xi = \eta^2$ (figure 38).

H - NATURES DE L'ENERGIE ET DE L'ENTROPIE DE TRANSFORMATION -

Pour calculer l'énergie ΔU de transformation, il faudrait connaître avec précision les constantes de force relatives aux liaisons silicium-oxygène et les positions des atomes en phases α et β .

Mais la nature de cette énergie n'est pas plus mystérieuse que celle de l'énergie de cohésion de ce type de solides. La comparaison des quantités ΔU et $\frac{1}{2\kappa} \left(\frac{\Delta v}{v} \right)^2$ où Δv est la variation de volume associée à la transformation conduit à penser que ΔU est purement élastique.

Au contraire, la nature des termes d'entropie qui permettent au quartz de trouver, à haute température, son état d'énergie libre minima avec la configuration β de plus grande énergie interne, pose un problème.

Nous allons examiner successivement deux hypothèses : entropie purement vibrationnelle et entropie purement configurationnelle.

Chaque fois, nous prendrons comme paramètre la valeur moyenne $\bar{r}$ de la longueur microscopique définie plus haut.

Cette discussion est valable non seulement pour la transformation du quartz, mais aussi pour toutes celles qui mènent d'une phase de basse température caractérisée par un paramètre $\bar{x}$ pouvant prendre des valeurs symétriques, à une phase de haute température où $\bar{x}$ est nul.

Pour les transitions ferroélectriques, $\bar{x}$ est la polarisation spontanée ; pour les ferromagnétiques $\bar{x}$ est l'aimantation spontanée.

Nous opposons le cas vibrationnel au cas configurationnel ; en fait les deux types de termes peuvent exister simultanément. D'autre part, si les configurations distinctes considérées dans le deuxième cas deviennent très voisines, les deux points de vue peuvent coïncider.

a) Entropie purement vibrationnelle

Il faut alors supposer que les fréquences propres diminuent en moyenne quand $\bar{r}$ décroît depuis la valeur r_0 de basse température jusqu'à la valeur zéro qu'il prend à T_c .

Le calcul de $\bar{r}(T)$ sera formellement identique à celui de $v(T)$ dans la théorie de la dilatation thermique normale (équ. I-26').

A chaque température, on a:

$$\frac{\partial V}{\partial \bar{r}} + U_c \frac{\partial \log \bar{v}}{\partial \bar{r}} \quad (\text{III-28})$$

où V désigne l'énergie potentielle et U_c l'énergie cinétique des oscillateurs. De $V(\bar{r})$ et $v(\bar{r})$, nous savons seulement que ce sont des fonctions paires, pour lesquelles nous allons prendre des développements en série de puissance croissantes. Pour tirer $\bar{r}$ de l'équation III-28, il faut prendre au moins un terme dans un développement et deux dans l'autre. Si on prend par exemple deux termes dans chaque développement :

$$V = \lambda \bar{r}^2 + \mu \bar{r}^4 \quad \frac{\Delta \bar{v}}{\bar{v}} = \alpha \bar{r}^2 + \beta \bar{r}^4$$

On obtient l'équation en $\bar{r}^2$:

$$\lambda + 2\mu \bar{r}^2 + U_c (\alpha + 2\beta \bar{r}^2) = 0 \quad (\text{III-29})$$

Dans le domaine de transformation U_c est à peu près de la forme CT , donc :

$$\bar{r}^2 = - \frac{\lambda + \alpha CT}{2\mu + 2\beta CT} \quad (\text{III-30})$$

On ne peut déterminer λ , μ , α et β qu'en se servant de chiffres expérimentaux comme ΔU_0 , énergie totale de transformation, ΔS_0 entropie totale, r_0 , T_0 , etc., c'est-à-dire en introduisant dans le calcul des résultats qu'il devrait fournir. Il faudrait prendre au moins trois termes dans l'un des développements pour trouver une discontinuité dans $\bar{r}(T)$.

L'hypothèse d'une entropie vibrationnelle dont nous ne pouvons prouver la fausseté ne nous permet d'expliquer quantitativement aucun phénomène.

b) Entropie configurationnelle

L'entropie totale de transformation du quartz ($0,55 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) est du même ordre que celles de CINH_4 ($0,95 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) et Cu_3Au ($0,78 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) et que l'entropie résiduelle de la glace ($0,81 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) qui toutes s'expliquent correctement par des termes configurationnels.

Si on admet que dans un certain domaine de température, des atomes ou des groupes d'atomes du quartz peuvent occuper chacun deux ou plusieurs positions correspondant à des minima relatifs d'énergie interne différents, on devra introduire des termes d'entropie correspondant au poids statique des différentes distributions possibles.

Lors du passage $\beta \rightarrow \alpha$, le quartz peut prendre, du point de vue macroscopique, deux états distincts caractérisés par des valeurs symétriques de $\bar{r}$. Nous supposons à présent qu'à l'échelon microscopique il en est de même et nous allons donner sur deux exemples quelques conséquences de cette conception.

Exemple I

Le phénomène des macles électriques indique qu'un cristal de quartz est parfois un mélange d'éléments de quartz dans lesquels d_{11} n'a pas le même signe, mais a la même valeur absolue. D'après ce que nous savons de la structure du quartz, le signe de d_{11} est solidaire du signe de la longueur r qui mesure la déformation des hexagones. Appelons toujours r_0 la valeur que prend $\bar{r}$ à basse température. Supposons qu'en phase β , $\bar{r}$ ne soit nulle qu'en moyenne, que le quartz β soit ainsi un mélange très fin d'éléments dans lesquels r vaut $+r_0$ ou $-r_0$. Cela revient à supposer que pour chaque élément deux configurations distinctes sont possibles et qu'elles restent les mêmes quelle que soit $\bar{r}$.

Pour $T \ll T_c$, tous les éléments ont même orientation, $\bar{r} = r_0$.

Quand T croît vers T_c , un nombre croissant n d'éléments change de configuration :

$$\bar{r} = r_o \frac{N - 2n}{N} \quad (\text{III-31})$$

A ces modifications correspond une entropie

$$S = k \log C_N^n = k \log \frac{N!}{n! (N - n)!} \quad (\text{III-32})$$

puisque C_N^n est le nombre de façons de choisir n objets parmi N . En supposant que notre paramètre η est simplement proportionnel à $\bar{r}$, on peut exprimer ΔS en fonction de η :

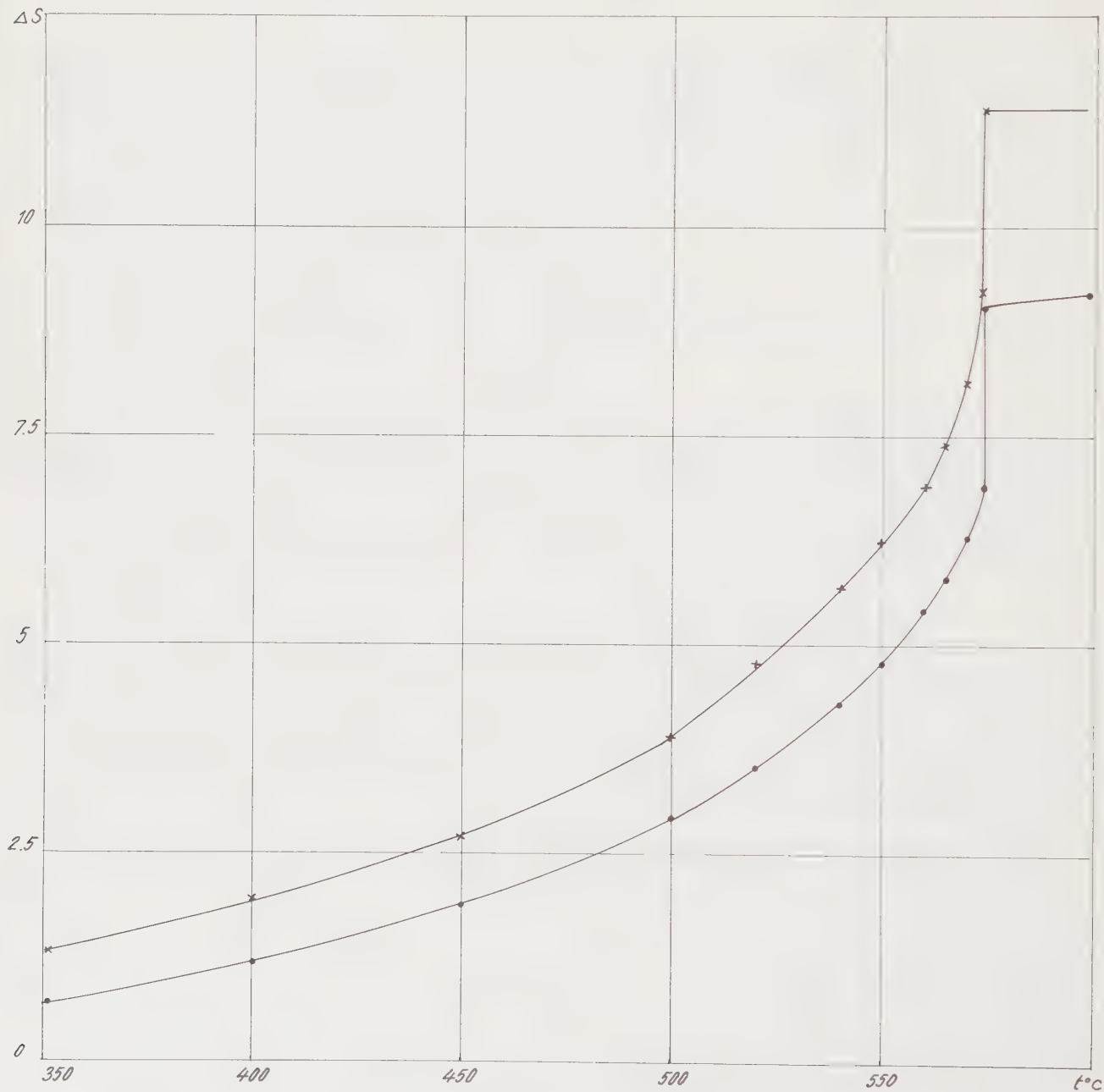


FIGURE 44 - Entropie de transformation $\Delta S, 10^3 \text{ cal. g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Points mesurés —•—. Points calculés —x—.

$$S(\eta) = Nk \log \frac{2}{1+\eta} + \frac{1-\eta}{2} \log \frac{1+\eta}{1-\eta} \quad (\text{III-33})$$

La figure 44 permet de comparer les ΔS expérimentaux aux ΔS calculés par cette équation en prenant pour N la moitié du nombre des molécules SiO_2 . Les deux courbes ont bien même allure.

Toujours dans les mêmes hypothèses, la proportionnalité observée entre ΔU et η^2 peut être expliquée par une méthode analogue à celle du champ moléculaire de Weiss qui est également celle de Bragg et Williams (64) : la différence d'énergie w des deux états possibles pour chaque élément serait proportionnelle à la quantité $\bar{r}$ définie par III-31, qui est ainsi une mesure de l'ordre à grande distance ; à chaque température, $\bar{r}$ est alors définie par l'équation :

$$r = r_0 \frac{e^{\frac{w_0 \bar{r}}{2r_0 kT}} - e^{-\frac{w_0 \bar{r}}{2r_0 kT}}}{e^{\frac{w_0 \bar{r}}{2r_0 kT}} + e^{-\frac{w_0 \bar{r}}{2r_0 kT}}} \quad (\text{III-34})$$

Si on pose $x = \frac{w_0 \bar{r}}{2kT r_0}$, les solutions en x sont obtenues graphiquement comme les abscisses des intersections de la courbe $y = \tanh x$ et des droites $y = \frac{2kT}{w_0} x$ (figure 46-a). Il est facile de montrer que seule l'intersection A correspond à un équilibre stable. L'ordonnée de A donne $\frac{\bar{r}}{r_0}$. Aux températures supérieures à T_c définie par :

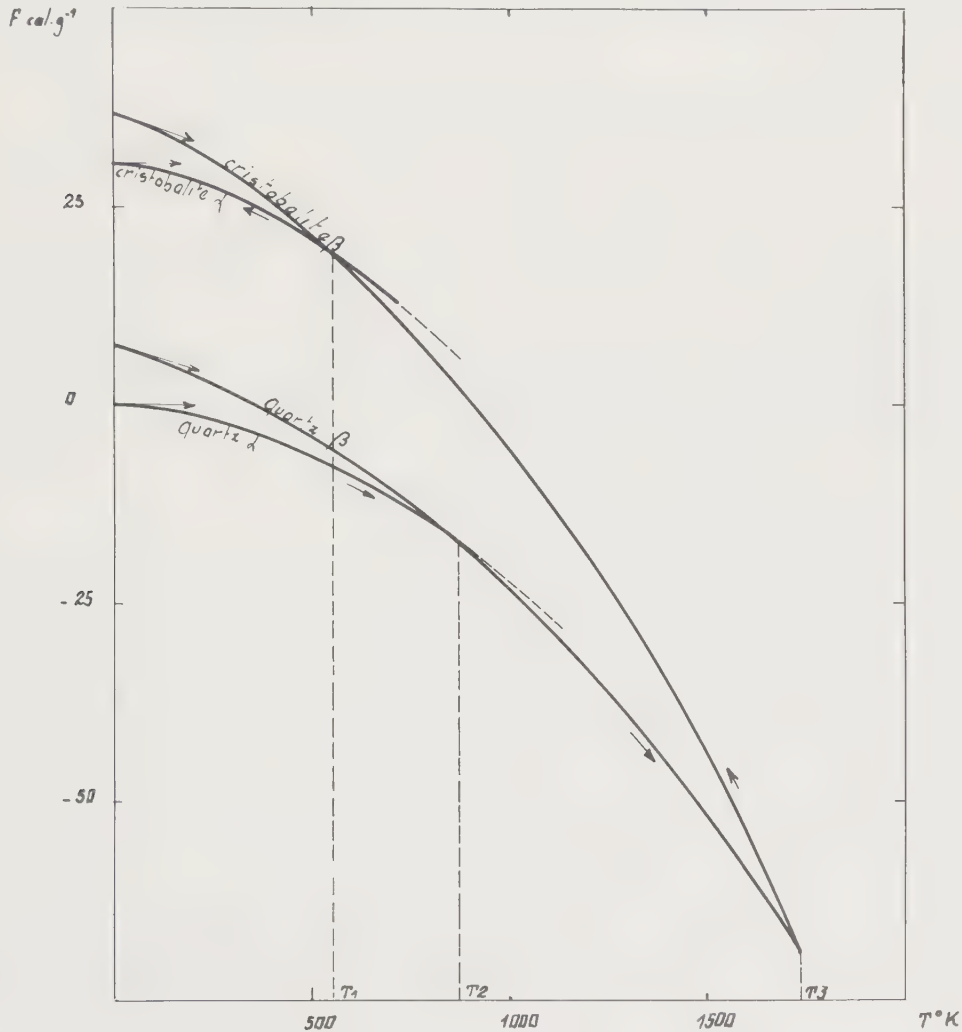


FIGURE 45 - Diagramme de Nernst relatif à l'équilibre quartz - cristobalite.
 T_1 : transformation α - β de la cristobalite. T_2 : transformation α - β du quartz.
 T_3 : transformation quartz β - cristobalite β .

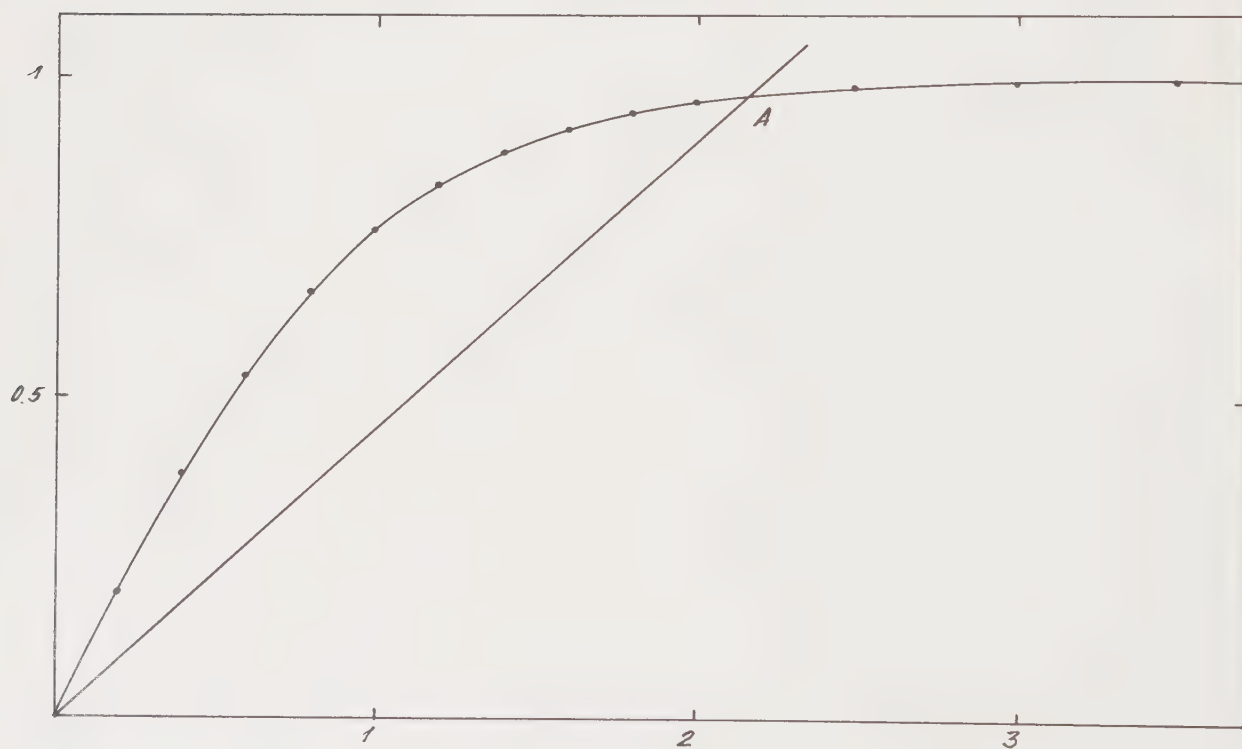
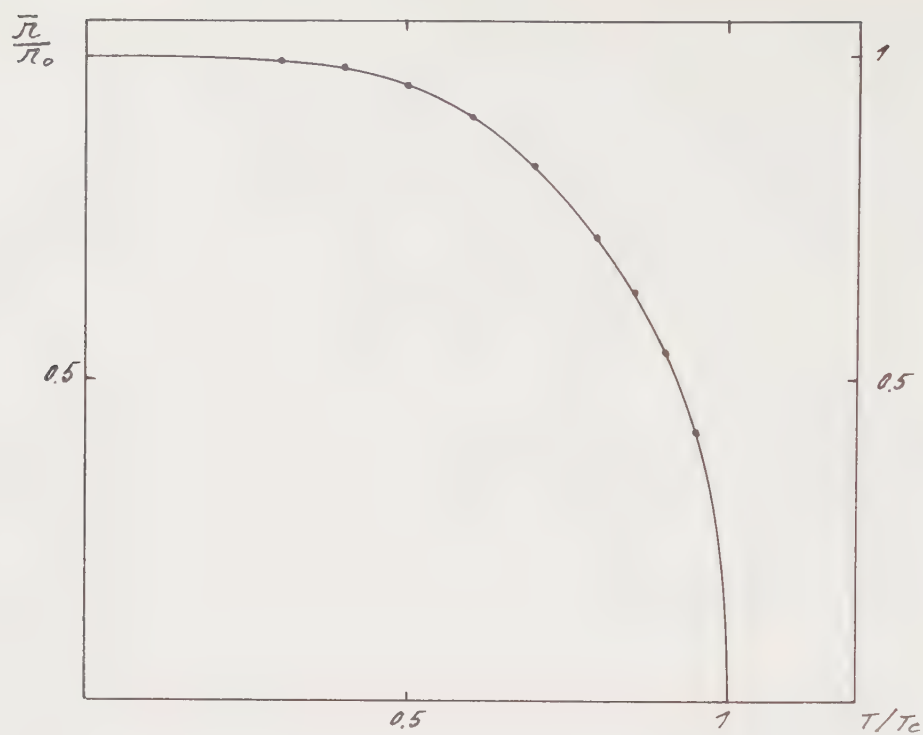


FIGURE 46 a - Solutions de l'équation $\frac{2kT}{w_0} x = \ln x$.

$$\frac{2 k T_c}{w_o} = 1 \quad (\text{III-35})$$

la quantité $\bar{r}$ est nulle. w_o peut être calculée à l'aide de l'énergie totale de transformation $\Delta U_o = 432 \text{ cal.mol}^{-1}$; en effet

$$\Delta U_o = \frac{N w_o}{4} \quad (\text{III-36})$$

En supposant encore N égal à la moitié du nombre des atomes Si on trouve $T_c \simeq 860^\circ \text{K}$.

En prenant pour $\Delta U(\eta)$ l'expression $-\lambda \eta^2$ suggérée par l'expérience et pour $\Delta S(\eta)$ l'expression III-33, on obtient :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = \frac{\partial^2 \Delta U}{\partial \eta^2} - T \frac{\partial^2 \Delta S}{\partial \eta^2} = -2\lambda + \frac{NkT}{1-\eta^2} \quad (\text{III-37})$$

En utilisant la relation expérimentale $\xi = \eta^2$, la quantité $\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}$ que nous avons calculée à propos des équations d'Ehrenfest (figure 40) doit être égale à $\frac{1}{4\eta^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}$. Cette fonction calculée à l'aide de III-28 a même allure pour $T < T_c$ que $\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}$.

Dans ce modèle, le carré moyen des fluctuations de r autour de sa valeur moyenne $\bar{r}$ (la moyenne étant effectuée à un instant donné sur tous les éléments du quartz, et la contribution des oscillations étant négligée), vaut :

$$\overline{(r - \bar{r})^2} = \left(\frac{N-n}{N} \right) (r_o - \bar{r})^2 + \frac{n}{N} (r_o + \bar{r})^2 \quad (\text{III-38})$$

$$\overline{(r - \bar{r})^2} = 4 r_o^2 \frac{n}{N} \left(1 - \frac{n}{N} \right) \quad (\text{III-39})$$

Ainsi le carré moyen des fluctuations augmente avec T depuis zéro jusqu'à la valeur r_o^2 en phase β .

Exemple II

Le modèle ci-dessus n'explique pas la nette discontinuité observée dans la transformation, mais laisse prévoir une transition du 2^e ordre. Si la différence d'énergie w entre les deux états possibles varie avec r , il est vraisemblable que la valeur $\pm r_m$ qui correspond aux deux états, décroît également en valeur absolue avec $\bar{r}$ au lieu de rester égale à r_o . Dans ces conditions, l'équation III-34 prend la forme

$$\bar{r} = r_m(\bar{r}) \frac{e^{\frac{w_o \bar{r}}{2 r_o k T}} - e^{\frac{w_o \bar{r}}{2 r_o k T}}}{e^{\frac{w_o \bar{r}}{2 r_o k T}} + e^{\frac{w_o \bar{r}}{2 r_o k T}}} \quad (\text{III-40})$$

Il faut que soient satisfaites pour toute T :

$$|\bar{r}| < |r_m| < |r_o| \quad (\text{III-41})$$

Si on prend r_m de la forme $\lambda \bar{r}^\alpha$, les inégalités ci-dessus conduisent à la condition :

$$0 < \alpha < 1 \quad (\text{III-42})$$

Choisissons par exemple $\alpha = \frac{1}{2}$; on aura alors

$$r_m = r_o \sqrt{\frac{\bar{r}}{r}} \quad (\text{III-43})$$

En posant $\frac{w_o \bar{r}}{2 k T r_o} = x$, l'équation III-40 devient :

$$\left(\frac{2 k T}{w_o} x \right)^{1/2} = \tanh x \quad (\text{III-44})$$

Les solutions en x s'obtiennent graphiquement par les intersections de la courbe $y = \tanh^2 x$ avec les droi-

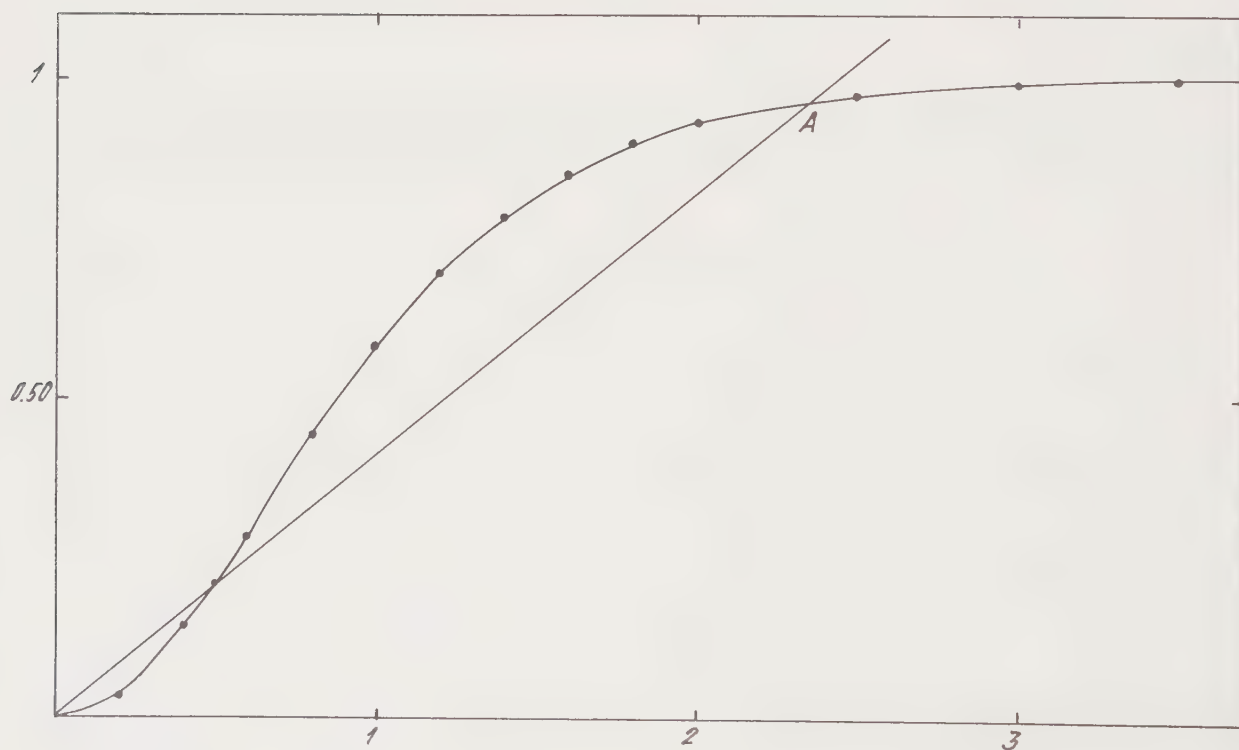
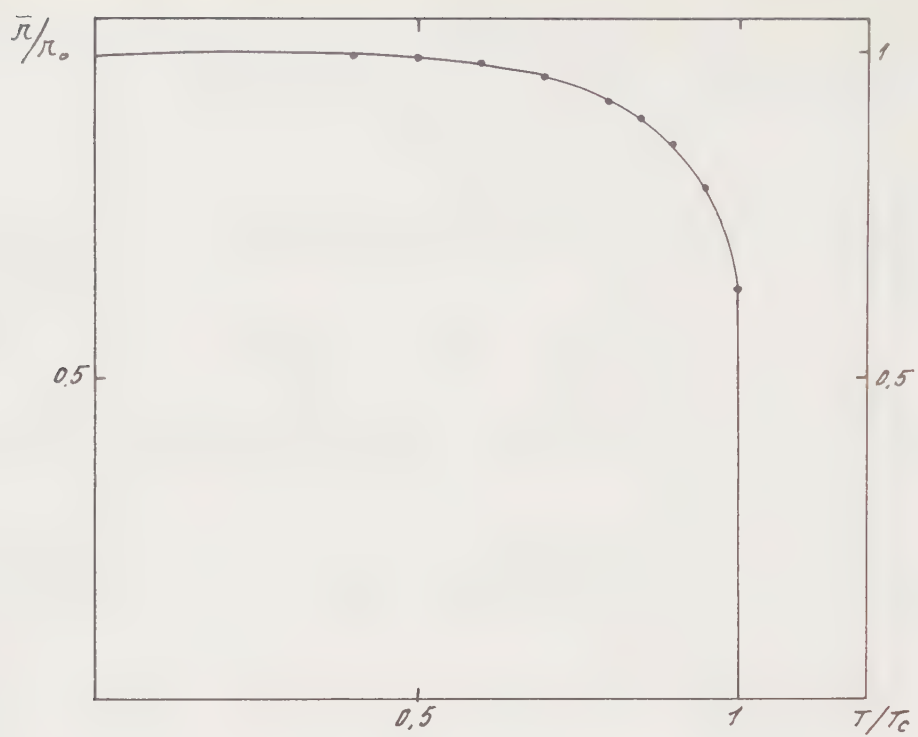


FIGURE 46 b-Solutions de l'équation $\frac{2kT}{w_c} x = \tanh x$.

tes $y = \frac{2 kT}{w_0} x$ (figure 46-b). Seule l'intersection A correspond à un équilibre stable. A la température T_c telle que $\frac{2 kT_c}{w} \simeq 0,58$, $\frac{\bar{r}}{r_0}$ saute de 0,64 à zéro.

L'énergie totale ΔU_0 vaut ici $\frac{Nw_0}{6}$. Avec la même hypothèse sur N que plus haut, on trouve $T_c \simeq 760^\circ K$.

Le carré moyen des fluctuations est alors inférieur à ce qu'il était dans l'exemple précédent. On a :

$$\overline{(r - \bar{r})^2} = 4 r_0^2 \frac{n}{N} \left(1 - \frac{n}{N}\right) \left(1 - \frac{2n}{N}\right) \quad (\text{III-45})$$

Cette quantité passe par un maximum égal à $0,4 \cdot r_0^2$ pour $\frac{n}{N} = 0,21$, puis tend vers zéro en phase β .

La relation qui existe entre $\bar{r}$ et η nous est inconnue et la fonction III-43 est trop arbitraire pour que nous cherchions un accord précis entre une théorie de ce type et les chiffres expérimentaux dont nous disposons.

Nous voulons surtout montrer que le caractère discontinu de la transformation à T_c est expliqué par tout modèle inspiré de la méthode du champ moléculaire (équ. III-40) à condition que $|r_m|$ décroisse en même temps que $|\bar{r}|$.

Aux températures nettement supérieures à T_c , r_m peut s'annuler, les configurations distinctes en présence d'un champ moléculaire se confondant pour $\bar{r} = 0$.

Aux températures immédiatement supérieures à T_c , bien qu'il n'y ait plus d'ordre à grande distance, il doit subsister de l'ordre à courte distance comme dans le cas des transitions ferromagnétiques et ordre-désordre. Par analogie avec ces théories, on peut supposer que dans ce domaine ξ est proportionnel à $\bar{r}^2$.

Précisément dans le domaine de température $T > T_c$ où n'est pas encore nul, Bragg et Gibbs (58) ont observé dans l'intensité de réflexion de la raie 211 des anomalies "bien difficiles à expliquer dans l'hypothèse où le quartz β a une structure exactement hexagonale".

De nouvelles études aux rayons X permettront de vérifier et de préciser la conception de la transformation qui assigne à l'entropie une nature configurationnelle. En effet elles fourniront en plus du paramètre $\bar{r}(T)$, la quantité $(r - \bar{r})^2$ qui doit être plus grande dans les domaines de T où le quartz est un mélange de groupes d'atomes où r a des signes différentes.

Ce paramètre r est encore insuffisant ; il traduit des modifications géométriques des configurations silicium-oxygène qu'il faudra préciser.

Les méthodes "configurationnelles" du calcul de l'entropie nous ont fourni un langage et un formalisme commodes qui expliquent les phénomènes, mais il faut remarquer que les "distances" en ergs et en angstroms des deux positions possibles de chaque atome de silicium sont très faibles :

en attribuant aux oscillations de ces atomes, dans le plan de la figure 46, la fréquence Roman 207 cm^{-1} , on trouve qu'à T_c leur amplitude est de l'ordre de $0,2 \text{ \AA}$ comme r_0 ;

d'autre part, w_0 vaut $2 kT_c$ dans l'exemple I et environ $3 kT_c$ dans l'exemple II.

Ainsi, bien qu'il soit de moins en moins justifié physiquement quand on monte en température vers T_c , le schéma configurationnel nous a été indispensable pour expliquer le caractère coopératif de la transformation.

I - DIAGRAMMES D'EQUILIBRE -

Quelle que soit la nature de l'entropie du quartz β , il sera intéressant d'étudier de la même façon l'entropie de la cristobalite β .

En effet, les travaux de Wietzel (44) prouvent à partir des données calorimétriques relatives à la transformation quartz β - cristobalite β ($T_c \simeq 1750^\circ K$), que quartz α et cristobalite α ont, au zéro absolu, une entropie nulle (principe de Nernst).

Si donc on imagine le cycle quartz $\alpha \rightarrow$ quartz $\beta \rightarrow$ cristobalite $\beta \rightarrow$ cristobalite α (suivez la flèche sur la figure 45), on voit qu'aux transformations quartz $\beta \rightarrow$ cristobalite β , puis cristobalite $\beta \rightarrow \alpha$, le cristal se débarrasse de l'excès d'entropie acquis au passage quartz $\alpha \rightarrow \beta$ pour pouvoir, enfin de retour à $0^\circ K$, satisfaire honnêtement au principe de Nernst.

CONCLUSION

Nous nous sommes d'abord proposé de décrire l'évolution de diverses propriétés du quartz au cours de la transformation $\alpha - \beta$.

Une fonction η décrit l'évolution des constantes d_{11} et s_{14} qui sont nulles pour $T > T_c$. Une autre fonction ξ suffit à décrire l'évolution de toutes les autres constantes étudiées depuis leur valeur en phase α jusqu'à leur valeur en phase β .

Deux phénomènes nouveaux d'absorption et de dispersion ont été mis en évidence dans la propagation du son au voisinage de T_c .

Un paramètre géométrique r défini à partir de la structure cristalline du quartz permet de décrire l'évolution $\alpha - \beta$. ξ et η sont respectivement fonctions paire et impaire de $\bar{r}$. Nous avons ensuite abordé le problème fondamental de la nature des termes d'entropie qui permettent à la forme β d'être stable à haute température.

Nous formulons l'hypothèse que dans un certain domaine de température, le quartz est un mélange d'éléments où le paramètre géométrique r a des signes différents.

Par une méthode inspirée de la théorie du champ moléculaire de Weiss, nous calculons alors $r(T)$ et expliquons sa discontinuité.

BIBLIOGRAPHIE

- (0) S. CARNOT - Réflexions sur la puissance motrice du feu. Bachelier Paris 1824.
- (1) E. GRUNEISEN - Zustand des festen Körpers. Handbuch der Physik, tome X (1926).
- (2) L. BRILLOUIN - Les tenseurs en mécanique et en élasticité. Masson, Paris 1938.
- (3) L. BOLTZMANN - Wiss. Abh. I p. 26, 228. Voir aussi la démonstration de P. Ehrenfest dans l'article : Adiabatische Invarianten und quantentheorie. Annalen der Physik 51 p. 327 (1916).
- (4) R. E. PEIERLS - Quantum theory of solids p. 35. Clarendon Press. Oxford 1955.
- (5) H. SMITH - Trans. Roy. Soc. London 241, 105 (1948).
- (5') HSIEH - Journ. of Chem. Phys. 22, 306 (1954).
- (5'') COLE - Phys. Rev. letters, 1 360 (1958).
- (6) M. E. FINE - Journ. of Appl. Phys. U. S. A. 26 862 (1955).
- (7) H. J. McSKIMIN - Journ. of Appl. U. S. A. 24, 988 (1953).
- (8) H. J. McSKIMIN - Journ. of Acoust. Soc. of Amer. 30 314 (1958).
- (9) M. BLACKMAN - Handbuch der Physik, tome VII, 1^{ère} partie, p. 325 (1955).
- (10) LANDOLT BORNSTEIN - Physik Chemische Tabellen, Springer, Berlin (1927).
- (11) P. EHRENFEST - Proc. Amsterdam (1933).
- (12) P. W. BRIDGMAN - The Physics of high pressure. - G. BELL and sons Londres (1952).
- (13) E. BAUER - Journal de Physique et le Radium, 1929, p. 345, 10.
- (14) J. FRENKEL - Kinetic theory of liquids. Clarendon Press Oxford, 1946.
- (15) I. PRIGOGINE et DEFAY - Thermodynamique Chimique, Dunod, 1946.
- (16) A. EINSTEIN - Preuss. Akad. der Wiss Sitz. (1920) p. 380.
- (17) C. ZENER - Elasticité et Anélasticité des métaux. Dunod, Paris (1955).
- (18) A. W. LAWSON - Physical Review 57, 417, (1940).
- (19) I. A. YAKOVLEV et T. C. VELICHKINA - Ousp. Fiz. Naouk, 63, 411 (1957).
- (20) H. FROHLICH - Theory of Dielectrics. Clarendon Press. Oxford (1949).
- (21) W. NERNST - Traité de chimie générale. Hermann, Paris, 1923.
- (22) BROENSTED - Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 371 (1906).
- (23) JOFFE et SCHOTTKY - Joffé Ann. d. Phys. 72, 461, (1923) - Schottky Z. Phys. Chem. B 29 335 (1923)
- (24) FOWLER - Statistical Mechanics. Cambridge University Press (1936).
- (25) S. KLEIN - C. R. Acad. Sc. 233, 143 (1951).
- (26) MAYER et GIGON - Journ. Phys. Rad. 16, 704 (1955).
- (27) Y. ROCARD - Dynamique Générale des vibrations. Masson, Paris (1949).
- (28) RAYLEIGH - Theory of Sound. Dover Publication. New-York (1945).
- (29) GIEBE et BLECHSCHMIDT - Ann. Physik. 18, 417 (1933).

- (30) LOVE - Mathematical theory of Elasticity. Cambridge (1952).
- (31) DENISSON-BANCROFT - Phys. Rev. 59, 588 (1941).
- (32) LAVAL - C.R. Acad. Sciences, 232, 1947 (1951).
- (33) Références relatives aux c_{ij} du quartz à 20°C.
 VOIGT - Ann. Physik. 31, 701 (1887)
 ATANASOFF - Phys. Rev. 59, 85 (1941).
 NOMOTO
 RAMACHANDRA } Voir. L. Bergmann, Der Ultraschal. Hirzel Verlag Stuttgart (1954).
 MOTULEVITCH - Doklady Akad. Naouk S. S. S. R. 2 (1947).
 MASON - Piezoelectric crystals Van Nostrand New-York (1950).
 KOGA - Phys. Rev. 109, 1467 (1958).
 BECHMANN - Phys. Rev. 110, 1060 (1958).
 MAYER et GIGON Journ. Phys. Rad. 18, 109 (1957).
- (34) Le CHATELIER - C.R. Acad. Sc. 108, 1046 (1889).
- (35) SOSMAN - Properties of Silica. Chemical Catalog Company. New-York (1927).
- (36) JAY - Proc. Roy. Soc. London, A 142, 237 (1933).
- (37) CTRELKOV - Izv. Ak. Naouk. S. S. S. R. XVII, 383 (1953).
- (38) PERRIER et MANDROT - Mém. Soc. Vaudoises. Sc. Nat. I, 335 (1923).
- (39) GIEBE et SCHEIBE - Ann. der Physik, 9, 93 (1931).
- (40) ZOUBOV - Dokl. Akad. Naouk, S. S. S. R. 107, 392 (1956) et 109, 493 (1956).
- (41) MAYER et LECOMTE - Effet des radiations sur les constantes élastiques des solides. A paraître au Journal de Phys. et le Rad.
- (42) SUSSE - J. Phys. Rad. 16, 348 (1955).
- (43) L. BRILLOUIN - Propagation des ondes dans les structures périodiques. Dover Publications U. S. A. (1953).
- (44) WIETZEL - Zeitschrift f. anorg. und allg. Chemie, 116, p. 71 (1921).
- (45) MOSER - Physikal. Zeitschrift, 37, 737 (1936).
- (46) CYNELNIKOV - Dokl. Akad. Naouk. S. S. S. R. 92, 369 (1953).
- (47) CURIE - C.R. Acad. Sc. XCIII, 204 (1881).
- (48) A. LANGEVIN - Journ. Phys. Rad. 7, 95 (1936).
- (49) COOK et WEISSLER - Phys. Rev. 80, 712 (1950).
- (50) LYNCH - Proc. Phys. Soc. G.B. 63B 890 (1950).
- (51) Le CHATELIER - Bull. Soc. Minéral. XIII, 112 (1890).
- (52) Le CHATELIER - C.R. Acad. Sc. 108, 1046 et 109, 264 (1889).
- (53) GIBSON - Journ. Phys. Chem. 32, 1196 (1928).
- (54) L. NEEL - Annales de Physique, 8, 17 (1937).
- (55) GAGNEBIN - Arch. Sc. Phys. Nat. 6, 161 (1924).
- (56) FORSTERLING - Ann. der Physik, 61, 577 (1920).
- (57) SAKSENA - Proc. Ind. Ac. Sc. A19, 337 (1944).
- (58) R.E. GIBBS - Proc. Roy. Soc. London, 110, 455 (1926).
- (59) KORNFELD - Journ. Phys. Exp. Theor. (U. R. S. S.) 33, 133 (1957).
- (60) KAMMER et al. - Journ. of Appl. Phys. (U. S. A.) 19, 265 (1948).
- (61) H. A. LORENTZ - Œuvres Scientifiques Complètes.
- (62) GIAUQUE - J. A. C. S. (U. S. A.) 58, 1144 (1936).
- (63) L. PAULING - The nature of Chemical bond. Cornell Univ. Press. Ithaca N. Y. (1948), p. 304.

- (64) BRAGG et WILLIAMS - Proc. Roy. Soc. A145, 699 (1934).
(65) NEDUNGADI - Proc. Ind. Acad. Sc. A11, 86 (1940).
(66) SAKSENA - Proc. Ind. Acad. Sc. A12, 93 (1940).
(67) NARANAYASWAMI - Proc. Ind. Acad. Sc. A28, 417 (1948).

OUVRAGES FONDAMENTAUX

- | | |
|---------------------|---|
| L. BRILLOUIN (2) | Les tenseurs en mécanique et en élasticité. |
| F.W. BRIDGMAN (12) | The Physics of high pressure. |
| J. FRENKEL (14) | Kinetic theory of liquids. |
| LANDAU et LIFSCHITZ | Statistical Physics. Oxford Clarendon Press (1938). |
| W. NERNST (21) | Traité de chimie générale. |
| FOWLER (24) | Statistical Mechanics. |

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PREMIERE PARTIE	
<u>Phénomènes normaux</u>	
Chaleur spécifique et dilatation thermique d'après Planck et Gruneisen	8
Energie et dilatation de zéro	11
Effet de T sur les constantes élastiques	12
Etat des données expérimentales ; cas du germanium	13
Limitation de la présente théorie	16
<u>Phénomènes liés aux transformations</u>	
Résultats d'Ehrenfest	17
Résultats de Frenkel et de Prigogine	18
Considérations cinétiques	20
Utilité d'un paramètre auxiliaire	22
Théorie de Nernst	23
Entropie configurationnelle	23
DEUXIEME PARTIE	
<u>Méthodes expérimentales</u>	
Mesure des constantes élastiques	27
Mesure des constantes piézoélectriques	35
Mesure de l'amortissement	39
Mesure de la dilatation thermique	40
Mesure des températures	40
<u>Résultats numériques relatifs au quartz</u>	
Coefficients de dilatation	41
Constantes élastiques	44
Amortissement et dispersion	58
Conductivité électrique	59
Chaleur spécifique	59
Constantes piézoélectriques et macles électriques	61
Propriétés optiques	64
Effet de la pression sur T_c	65
Effets des neutrons rapides	65

	Pages
TROISIEME PARTIE	
Vérification des équations d'Ehrenfest et définition d'un paramètre auxiliaire	69
Influence de la pression sur ξ	79
Définition du paramètre η à partir de s_{14} et d_{11}	81
Effet de la transformation sur le spectre de vibration	81
Calcul d'énergie et d'entropie de transformation	85
Paramètres macroscopiques et structure du quartz	86
Nature de l'énergie et de l'entropie de transformation	88
Diagrammes d'équilibre	95
BIBLIOGRAPHIE	99

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

EFFET DES RADIATIONS SUR LES PROPRIETES ELASTIQUES

DE QUELQUES CRISTAUX ISOLANTS.

Vu et approuvé :

Paris, le 11 Décembre 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. PERES

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie

de Paris,

Jean SARRAILH

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 53 — 1960

